



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PŘÍPRAVA VÍCEFÁZOVÉ VRSTVY NA BÁZI TI-NI NA  
TITANOVÉM SUBSTRÁTU METODOU LOKÁLNÍHO  
LEGOVÁNÍ**

MULTIPHASE TI-NI LAYER ON TITANIUM SUBSTRATE BY LOCAL ALLOYING

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Miroslav Hušťák

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2019



## Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Miroslav Hušťák**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti–Ni na titanovém substrátu metodou lokálního legování**

#### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

Navrhnout experiment a připravit postup pro výrobu povrchové vrstvy na titanu dolegováním niklem pomocí povrchového přetavení elektronovým svazkem.

#### **Cíle bakalářské práce:**

Literární studie povrchového legování kovových materiálů a možností použití Ti–Ni slitin.  
Příprava a charakterizace Ti–Ni vrstvy metodou povrchového přetavení.  
Optimalizace připravené vrstvy pro maximální tvrdost.  
Mikrostrukturní studie připravených vrstev.

#### **Seznam doporučené literatury:**

FRANTI, G. W., J. C. WILLIAMS and H. I. AARONSON. A survey of eutectoid decomposition in ten Ti–X systems. Metallurgical Transactions A [online]. 1978, 9(11), 1641-1649 [cit. 2018-11-14]. DOI: 10.1007/BF02661947. ISSN 0360-2133. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02661947>

LEYENS, C. and M. PETERS. Titanium and Titanium Alloys. John Wiley & Sons, 2006.

POATE, J. M., G. FOTI and D. C. JACOBSON. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. Springer US, 1983.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Rešeršní část této práce se zabývá vlastnostmi a použitím titanu a jeho slitin, povrchovými úpravami a možnostmi legování povrchu titanu niklem. Cílem experimentální práce bylo vytvořit tvrdou povrchovou vrstvu na titanovém substrátu. Za tímto účelem byl jako substrát zvolen komerčně čistý titan ASTM Grade 2, na který byl elektrochemicky nanesen nikl. Na takto připraveném vzorku byla pomocí elektronového paprsku přetavená povrchová vrstva s odlišným chemickým složením a mikrostrukturou. Aby kromě tvrdosti bylo dosaženo také homogenní struktury, bylo vyrobeno několik vzorků, které byly přetaveny s různými parametry elektronového paprsku. Vzniklé povrchové vrstvy byly poté studovány z hlediska strukturní homogenity, chemického složení a tvrdosti.

## **ABSTRACT**

The theory section of this thesis is to describe properties and utilisation of titanium and titanium alloys as well as to deal with various methods of surface treatment and means of alloying a titanium surface layer with nickel. The experimental chapter of this thesis is to describe the creation of a hard surface layer on titanium substrate. In order to achieve a hard surface layer, a layer of nickel was electrodeposited on substrate made of commercially pure ASTM Grade 2 titanium which was subsequently melted with the help of an electron beam. A layer with changed chemical composition and microstructure was created by applying the aforementioned method on the titanium surface. In order to achieve a homogeneous microstructure in the surface layer, several samples with the surface layer were prepared by utilising different parameters of the electron beam. The samples were later tested for their microstructural homogeneity, chemical composition, and hardness.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

titan,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , elektronový paprsek, povrchová vrstva, eutektoid

## **KEYWORDS**

titanium,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , electron beam, surface layer, eutectoid

## BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HUŠŤÁK, Miroslav. *Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti-Ni na titanovém substrátu metodou lokálního legování*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117715>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. 53 s. Vedoucí práce doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Příprava vícefázové vrstvy na bázi Ti-Ni na titanovém substrátu metodou lokálního legování** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou součástí této práce.

V Brně dne:

Podpis:

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. Ing. Vítu Janovi Ph.D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval kolegům Ing. et. Ing. Jiřímu Matlákovi, Bc. Janu Kouřilovi, Ing. Romanu Štěpánkovi Ph.D., Mgr. Janu Čuperovi a dalším pracovníkům ÚMVI za jejich velkou ochotu během provádění experimentů této práce. Na závěr bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Varad'ovi za jeho celkovou podporu při vytváření této práce.



# Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce .....	2
3	Titan .....	3
3.1	Titan jako prvek.....	3
3.2	Krystalová struktura.....	4
3.3	$\alpha$ -Titan .....	4
3.3.1	Komerčně čistý titan .....	5
3.3.2	$\alpha$ slitiny titanu .....	7
3.4	$\beta$ -Titan.....	8
3.5	$\alpha + \beta$ slitiny.....	9
3.6	Intermetalika tvořená titanem a slitiny TiNi.....	9
4	Modifikace povrchu titanových materiálů .....	9
4.1	Iontová implantace.....	10
4.2	Fyzikální napařování .....	11
4.3	Chemické napařování .....	12
4.4	Galvanické pokovování .....	12
4.5	Další možnosti chemického ovlivnění povrchu materiálu.....	13
4.5.1	Elektronový paprsek .....	14
5	Experimentální část.....	15
5.1	Volba experimentálního systému Ti-Ni.....	15
5.2	Návrh experimentu .....	16
5.2.1	Příprava povrchové vrstvy – galvanické poniklování.....	17
5.2.2	Příprava povrchové vrstvy – přetavení elektronovým paprskem .....	18
5.3	Analytické techniky .....	20
5.3.1	Světelná mikroskopie.....	20
5.3.2	Elektronová mikroskopie .....	20
5.3.3	Měření tvrdosti.....	21
6	Výsledky experimentů .....	23
6.1	Vzorek A.....	23
6.2	Vzorek B .....	25
6.3	Vzorek C.....	27
6.4	Vzorek D.....	30

6.5	Vzorek E.....	32
6.6	Vzorek F.....	34
7	Diskuze .....	37
8	Závěr .....	46
9	Použitá literatura .....	47
10	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	50
11	Seznam obrázků .....	51
12	Seznam tabulek .....	53
13	Seznam grafů.....	53

# 1 Úvod

Titan a jeho slitiny uchvátily svět v 50. letech minulého století díky své zhruba poloviční hustotě oproti oceli, avšak se srovnatelnými pevnostními vlastnostmi. Toto, v kombinaci s výbornou korozní odolností, která vzniká díky pasivaci povrchu materiálu oxidem titaničitým, dalo těmto materiálům důležité postavení v letectví, medicíně a v chemickém průmyslu. Častým problémem u čistého titanu je ovšem nízká tvrdost povrchu a odolnost vůči opotřebení. Tento problém se často řeší pomocí různých povrchových úprav, z čehož vznikla myšlenka legovat povrch titanu niklem. Práce se proto v rešeršní části zabývá vlastnostmi a použitím titanu a jeho slitin, včetně slitin niklu a titanu. Dále se rešeršní část zabývá možnostmi povrchových úprav a možnostmi jejich využití pro legování povrchu titanu niklem.

Existuje několik způsobů, jak vnést prvek do základního materiálu. Patří mezi ně například nasycování prvku z příslušné atmosféry, iontová implantace nebo přetavení povrchu s naneseným vnášeným prvkem. V této práci je použita metoda elektrochemické depozice niklu na deskový substrát z komerčně čistého titanu, načež se pomocí elektronového paprsku na takto připraveném vzorku přetaví několik set mikrometrů hluboká vrstva. Ve vzniklé vrstvě se předpokládá vznik intermetalické fáze  $Ti_2Ni$ , která bude pokud možno obsažena v eutektické a eutektoidní směsi.

Aby byla přetavená vrstva strukturně co nejhomogennější a zároveň měla vysokou tvrdost, provádí se série přetaveb za účelem optimalizace parametrů elektronového paprsku. Na přetavené vrstvě se následně zkoumá její chemické složení, vzniklé strukturní složky, strukturní homogenita a tvrdost.

## **2 Cíle práce**

Literární studie povrchového legování kovových materiálů a možností použití Ti-Ni slitin. Příprava a charakterizace Ti-Ni vrstvy metodou povrchového přetavení. Optimalizace připravené vrstvy pro maximální tvrdost. Mikrostrukturní studie připravených vrstev.

### 3 Titan

Titan byl objeven v roce 1791 britským mineralogem a chemikem Williamem Gregorem, když zkoumal magnetický písek, nyní znám jako ilmenit, z místní řeky Helford v Menachanském údolí v Anglii, ze kterého izoloval oxid titaničitý, který pojmenoval „mechanit“ – podle lokace, ze které pocházel. O čtyři roky později byl nezávisle na pozorování Williama Gregora izolován oxid titaničitý z rutilu pruským chemikem Martinem Heinrich Klaprothem, který dal prvku název, jaký nese dnes. [1]

V čisté podobě byl tento prvek izolován až v roce 1910 Matthewem Albert Hunterem, který zahříval chlorid titaničitý se sodíkem v ocelové nádobě. Velké množství titanu bylo ovšem vyrobeno až o 22 let později Justinem Krollem, který nechal reagovat chlorid titaničitý s vápníkem. Tento proces výroby byl doladěn do dnešní podoby po začátku druhé světové války, kdy Justin Kroll emigroval do Spojených států amerických, kde ukázal možnost výroby titanu redukováním chloridu titaničitého hořčíkem. Tento proces výroby, znám jako „Krollův proces“, je používán dodnes pro většinu produkce titanu. [1]

Po skončení druhé světové války, titan a jeho slitiny se staly zásadními materiály pro letecké motory. V dnešní době je letecký průmysl primárním konzumentem titanu a jeho slitin, nicméně své místo nalézá také v medicínských aplikacích, sportovním vybavení a u dalších specifických odvětví. [1]

#### 3.1 Titan jako prvek

Jedná se o prvek, jehož atomové jádro obsahuje 22 protonů a stabilní izotopy tohoto prvku jsou  $^{46}\text{Ti}$  až  $^{50}\text{Ti}$ , přičemž nejčastěji vyskytujícím se izotopem je  $^{48}\text{Ti}$ , skládající se z 22 protonů a 26 neutronů. Neutrální atom titanu musí tedy obsahovat ve svém elektronovém obalu 22 elektronů, které jsou v konfiguraci  $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ . [2]

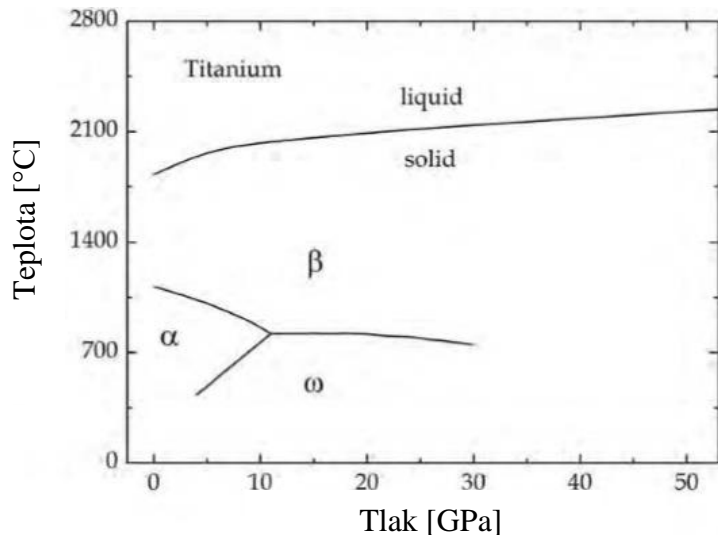
Když se k sobě přiblíží 2 atomy Ti, vytvoří spolu molekulu  $\text{Ti}_2$  spárováním hybridizovaného valenčního orbitalu za vzniku kovalentní vazby. Když se k molekule  $\text{Ti}_2$  přiblíží třetí atom Ti, dojde k rozšíření působnosti kovalentní vazby i na další atom. Kovalentní vazba je potom delokalizována a valenční elektrony se mohou vyskytovat mezi libovolnými atomy v molekule. Takto delokalizované kovalentní vazby se jinak nazývají kovové, a proto se titan řadí mezi kovy. [3; 4]

Hustota titanu je  $4506 \text{ kg/m}^3$ , což jej řadí mezi lehké kovy, přičemž jako hranice mezi lehkými a těžkými kovy se určuje hustota  $5000 \text{ kg/m}^3$ . Teplota tání tohoto prvku je  $1668^\circ\text{C}$ . [1]

Díky kovovým vazbám je titan vodivý prvek, přičemž jeho rezistivita je  $42 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ . Z hlediska magnetických vlastností se jedná o paramagnetickou látku. [2]

### 3.2 Krystalová struktura

Titan je polymorfní prvek, což znamená, že v závislosti na teplotě a tlaku se vyskytuje ve třech krystalových strukturách: hcp –  $\alpha$ -Ti, bcc –  $\beta$ -Ti a tetragonální –  $\omega$ -Ti. V obrázku č.1 je k vidění náčrt fázového diagramu pro čistý titan v závislosti na teplotě a tlaku. [1; 5; 6]

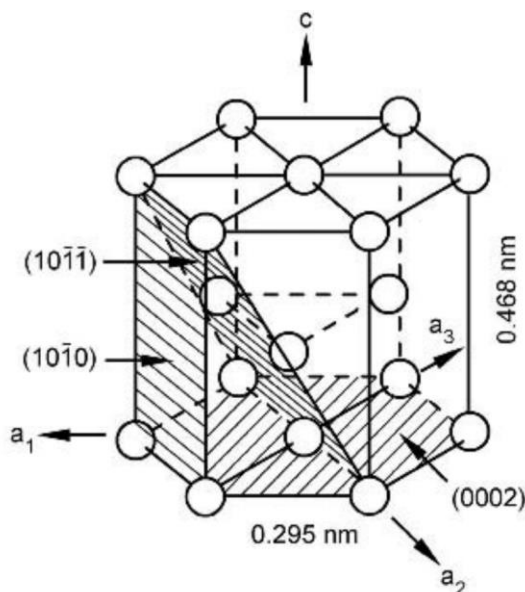


Obr. 1: Fázový diagram Ti v závislosti na teplotě a tlaku. [5]

### 3.3 $\alpha$ -Titan

Při atmosférickém tlaku se titan až do teploty 882°C vyskytuje v šesterečné těsně uspořádané krystalové mřížce HCP, jejíž náčrt je k vidění na obrázku č. 2. Počet atomů náležících jedné elementární buňce je roven 6. Koordinační číslo, které říká, kolik má atom v mřížce nejbližších sousedů, je u této mřížky 12. Ideální HCP mřížka má spolu s kubickou plošně středěnou mřížkou FCC největší hustotu zaplnění prostoru, která je u obou mřížek  $h = 0,74$ , tedy 74%. [1; 7]

Parametry HCP mřížky titanu jsou  $a = 0,295$  nm a  $c = 0,468$  nm, což činí poměr  $c/a = 1,587$ , který je menší v porovnání s ideálním poměrem  $c/a = 1,633$ . Toto má za následek, že skluz dislokací probíhá primárně v systému  $\{10\bar{1}0\}[11\bar{2}0]$  narozdíl od systému  $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Další skluzové systémy v  $\alpha$ -Ti jsou  $\{0001\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  v bazální rovině,  $\{10\bar{1}0\}\langle 1\bar{2}10 \rangle$  v pyramidální rovině a systém  $\{10\bar{1}0\}\langle 2\bar{1}\bar{1}3 \rangle$ , který se aktivuje při dostatečně velkém smykovém napětí. Další mechanismus deformace v titanu je dvojčatění. To probíhá v systémech  $\{10\bar{1}2\}\langle 10\bar{1}1 \rangle$  a  $\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}6 \rangle$  při tahovém napětí a v systému  $\{11\bar{2}2\}\langle 11\bar{2}3 \rangle$  při tlakovém napětí. [1; 7; 8]



Obr. 2: Krystalová struktura hcp  $\alpha$ -Ti. [9]

Obecně se dá o titanu říci, že má excelentní korozní odolnost až do teplot kolem  $500^{\circ}\text{C}$ . Titan, jakožto velmi reaktivní prvek, má extrémně vysokou afinitu ke kyslíku a tudíž na vzduchu nebo ve vlhkém prostředí okamžitě tvoří tenkou ochrannou vrstvu oxidu titaničitého, která způsobuje tuto excelentní korozní odolnost. Koroze titanu může ovšem vznikat v prostředích neobsahující zdroj kyslíku (např. bezvodné kapaliny), kde při poškození ochranné vrstvy oxidu titanu nemá jak dojít k její obnově. [2; 10]

Další typickou vlastností čistého titanu je absence tranzitní teploty, z toho důvodu má dobrou nárazovou práci za nízkých teplot. Titan je také dobře svařitelný, nicméně pouze pod ochrannou atmosférou, jinak by došlo k silně exotermní reakci titanu s kyslíkem. Čistý titan ovšem nemá vysokou pevnost, ta je srovnatelná s nelegovanými nízkouhlíkovými nebo s vyžehnanými austenitickými oceli, nicméně má o cca 40% nižší hustotu než ocel. [2; 10]

### 3.3.1 Komerčně čistý titan

V běžné praxi se jako „čistý titan“ považuje slitina, která obsahuje přes 99% Ti, kdy hlavními doprovodnými prvky jsou kyslík, dusík, uhlík a železo. Mez kluzu čistého titanu se pohybuje v rozmezí 170 až 480 MPa v závislosti na množství doprovodných prvků v materiálu. Čistý titan se proto podle množství doprovodných prvků dělí na několik tříd. Velmi časté dělení pochází z ASTM norem a dělí čistý titan na čtyři třídy, ASTM Grade 1 až 4. Chemické složení těchto materiálů a jejich základní mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce č. 1. Za povšimnutí stojí, že s rostoucím maximálním dovoleným obsahem kyslíku a železa stoupá mez kluzu i pevnosti a zároveň s tím klesá houževnatost. [2; 9]

Tabulka 1: Porovnání základních slitin komerčně čistého titanu. [2].

Označení	maximální zastoupení prvku v hm. %							
	%C	%H*	%O	%N	%Fe	Mez kluzu	Mez pevnosti v tahu	Minimalní prodloužení %
ASTM Grade 1	0.10	0.01-0.015	0.18	0.03	0.20	170	240	24
ASTM Grade 2	0.10	0.01-0.015	0.25	0.03	0.30	275	343	20
ASTM Grade 3	0.10	0.01-0.015	0.35	0.05	0.30	377	440	18
ASTM Grade 4	0.10	0.01-0.015	0.40	0.05	0.50	480	550	20
* Maximální povolené množství vodíku se liší podle tvaru polotovaru.								

Malé množství příměsí nemá při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku praktický význam na strukturu titanu a všechny třídy komerčně čistého titanu mají tedy krystalovou strukturu HCP. Teplota přechodu mezi  $\alpha$ -HCP a  $\beta$ -BCC je mírně posunutá od teploty 882°C v závislosti na druhu a množství přidaných prvků. Prvky jako kyslík, uhlík a dusík jsou  $\alpha$ -stabilizátory. To znamená, že přeměna z  $\alpha$ -HCP na  $\beta$ -BCC nastane při vyšší teplotě než tomu je u 100% čistého titanu. Železo je naopak  $\beta$ -stabilizátor a snižuje teplotu přeměny z  $\alpha$ -HCP na  $\beta$ -BCC. Jelikož komerčně čistý titan je tuhý roztok několika prvků, dochází k rozdělení teploty překrystalizace na teplotu, pod kterou je rovnovážná pouze  $\alpha$ -HCP struktura, a teplotu, nad kterou je rovnovážná pouze  $\beta$ -BCC struktura. Teploty počátku a konce překrystalizace pro jednotlivé třídy titanu Grade 1-4 jsou uvedeny v tabulce č. 2. Je také nutno podotknout, že pod pojmy velká nebo dobrá houževnatost zmíněných u  $\alpha$  slitin se myslí velká/dobrá houževnatost na poměry  $\alpha$  slitin titanu. [2; 10]

Tabulka 2: Teploty přeměny z  $\alpha$ -HCP na  $\beta$ -BCC u různých tříd komerčně čistého titanu. [2]

Označení	dolní teplota přeměny z $\alpha$ na $\beta$ [°C]	horní teplota přeměny z $\alpha$ na $\beta$ [°C]
ASTM Grade 1	880	888
ASTM Grade 2	890	913
ASTM Grade 3	900	920
ASTM Grade 4	905	950

## ASTM Grade 1

Jak lze vidět v tabulce č.1, tento materiál má ze slitin komerčně čistého titanu nejvyšší čistotu. Toto má za následek nejnížší pevnost a naopak největší houževnatost z těchto čtyř tříd při pokojové teplotě. Dobrá houževnatost také znamená, že je tento materiál dobře tvařitelný. Materiál si uchovává dobrou nárazovou práci i za velmi nízkých teplot. Se svou mezí kluzu



$R_e = 170 \text{ MPa}$  se dá přirovnat k vyžíhané austenitické oceli 1.4301, nicméně s 2 až 3× menší mezí pevnosti v tahu, ta činí u této oceli 500 až 700 MPa. [2; 11]

Díky své pasivační vrstvě má tento materiál excelentní korozní odolnost v prostředích od silně oxidujících až po lehce redukující prostředí, a to do teplot  $425^\circ\text{C}$  v nepřetržitém provozu, případně až do teplot  $540^\circ\text{C}$  za občasného provozu. [2]

### **ASTM Grade 2**

Větší koncentrace kyslíku a železa dává tomuto materiálu mez kluzu  $R_e = 275 \text{ MPa}$ , což je o cca 100 MPa více než u titanu Grade 1. Tato mez kluzu v kombinaci se stále dobrou houževnatostí a typickou excelentní korozní odolností činí tento materiál nejvíce využívanou třídou čistého titanu. [2]

Svou korozní odolností obzvláště vyniká ve vodných roztocích chlóru, sulfidů, organických kyselinách a také v mnoha plynných prostředích, díky čemuž nalézá uplatnění především u chemických reaktorů a výměníků tepla. Korozní odolnost za zvýšených teplot je stejná jako u titanu Grade 1. [2]

### **ASTM Grade 3 a 4**

Tyto třídy pokračují v trendu zvyšování obsahu kyslíku a železa v titanu, přičemž titan Grade 4 obsahuje z těchto čtyř tříd největší procento kyslíku a železa a má tudíž největší mez kluzu i pevnosti, nicméně za cenu nižší houževnatosti. [2; 9]

Oba tyto materiály vykazují výbornou korozní odolnost, nicméně se vzrůstajícím podílem železa a jiných nečistot již není tak excelentní jako u předchozích tříd. Využití nalézají oba materiály v námořním a chemickém průmyslu. [2; 9]

#### **3.3.2 $\alpha$ slitiny titanu**

Ačkoliv je komerčně čistý titan také  $\alpha$  slitinou, běžně se pod tímto pojmem rozumí slitiny, které mají větší množství legur než komerčně čistý titan. Jedná se o slitiny, které mají za pokojové teploty a atmosférického tlaku 100% podíl  $\alpha$ -HCP fáze, případně podíl velmi blízký 100%. [10]

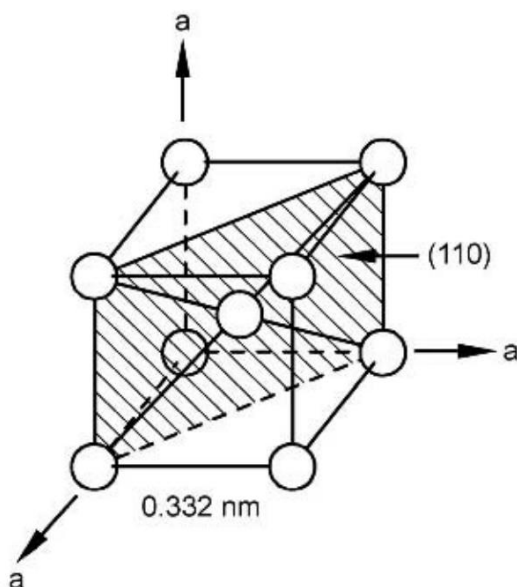
Obecně mají alfa slitiny dobrou creepovou odolnost a pevnost, nicméně jsou hůře tvářitelné než  $\beta$  slitiny titanu. Jelikož HCP mřížka nemá tranzitní přechod, jsou tyto slitiny také vhodné pro kryogenní aplikace. Z důvodu stabilizace  $\alpha$  fáze i ve vyšších teplotách (a tedy absence fázové transformace na  $\beta$  Ti) se tyto slitiny dají jen velmi omezeně tepelně zpracovávat (pouze slitiny, které mají určitý podíl  $\beta$ -stabilizačních prvků, se dají tepelně zpracovat). Absence přechodu mezi  $\alpha$  a  $\beta$  fází ovšem dává těmto slitinám schopnost dobré svařitelnosti, jelikož při rychlém zchlazení nemůže dojít k vytvoření vnitřního napětí vlivem transformace z beta na alfa, které by mohlo způsobovat praskání svaru nebo jeho okolí. [10]

Hlavní legující prvky stabilizující  $\alpha$ -HCP slitin jsou hliník, cín, galium, germanium a již dříve zmíněné prvky kyslík, dusík a uhlík. Do  $\alpha$  slitin se také mohou v malém množství přidávat

$\beta$ -BCC stabilizační prvky. Tyto prvky díky umožnění přechodu mezi  $\alpha$  a  $\beta$  fází umožňují tepelné zpracování těchto slitin. Slitiny obsahující  $\beta$  fází mají také obecně vyšší pevnost než čistě  $\alpha$  slitiny. [10]

### 3.4 $\beta$ -Titan

Jedná se o alotropickou modifikaci titanu, která má krystalovou strukturu BCC. Tato fáze titanu je při atmosférickém tlaku stabilní od teploty 882°C až po teplotu tavení. BCC mřížka má na rozdíl od HCP mřížky méně efektivní hustotu zaplnění prostoru, která činí 68%. Počet atomů příslušejících jedné elementární buňce je u BCC mřížky 2 a počet nejbližších sousedů jednoho atomu v mřížce je 8. Nej hustěji zaplněné roviny a směry jsou  $\{110\}$ , respektive  $\langle 111 \rangle$ . Jak je naznačeno v obrázku č. 3, parametr mřížky je u beta titanu  $a = 0,332 \text{ nm}$ . [1; 10]



Obr. 3: Schéma krystalové struktury  $\beta$  titanu. [9]

$\beta$ -BCC titan je lépe deformovatelný než  $\alpha$ -HCP titan, jelikož BCC mřížka se svými 12 skluzovými systémy splňuje podmínku plastické deformace (pro skluz dislokací je potřeba alespoň 5 nezávislých skluzových systémů). [1; 10]

Aby se mohl titan vyskytovat v BCC krystalové struktuře i za pokojové teploty a atmosférického tlaku, je nutné do něj přidat legující  $\beta$ -stabilizační prvky, které snižují teplotu transformace z  $\beta$  na  $\alpha$ .  $\beta$ -stabilizační prvky se následovně dělí na dvě skupiny:  $\beta$ -izomorfní a  $\beta$ -eutektoidní.  $\beta$ -izomorfní prvky jsou plně rozpustné v  $\beta$  titanu a řadí se mezi ně vanad, tantal, niob a molybden.  $\beta$ -eutektoidní prvky jsou prvky které také snižují teplotu překrystalizace z  $\beta$  na  $\alpha$ , nicméně při určité teplotě dojde ke vzniku eutektoidní směsi obsahující intermetalickou fázi titanu a konkrétního legujícího prvku. Mezi  $\beta$ -eutektoidní prvky patří železo, chrom, kobalt, mangan, měď a nikl, který byl také použit v experimentální části této bakalářské práce. U běžně používaných  $\beta$  slitin je za rovnovážných podmínek a pokojové teploty  $\beta$  fáze spolu-přítomná s  $\alpha$  fází titanu, přičemž podíl  $\beta$  fáze bývá přibližně 40% a více. Pokud je materiál

rychle zachlazen a není v něm umožněna transformace části  $\beta$  fáze na  $\alpha$ , nazývá se takový materiál pseudo- $\beta$  (a je zahrnut pod pojmem „ $\beta$  titan“). [1; 10]

$\beta$  slitiny titanu mají dobrou korozní odolnost (díky tvorbě pasivační vrstvy z oxidu titaničitého), nicméně je o něco horší než u  $\alpha$  slitin titanu. Stejně tak mají oproti  $\alpha$  slitinám horší creepovou odolnost, jelikož difuze a deformace zrn probíhá u  $\beta$  titanu lépe než u  $\alpha$  titanu.  $\beta$  slitiny mají naopak velmi vysokou pevnost a jsou lépe tvárnější než  $\alpha$  slitiny, což je hlavní výhodou  $\beta$  slitin. [1; 10]

### 3.5 $\alpha + \beta$ slitiny

Tyto slitiny obsahují jak  $\alpha$ , tak i  $\beta$ -stabilizující prvky, kdy podíl  $\beta$  fáze se pohybuje v rozmezí 5 až 40%. Tyto slitiny kombinují dobré vlastnosti  $\alpha$  i  $\beta$  slitin a jednoznačně se jedná o nejpoužívanější slitiny titanu. Nejznámější slitinou je Ti6Al4V. Aplikační potenciál této slitiny je neobyčejně široký – od biomedicinských implantátů až po vysokoteplotní aplikace v turbínových motorech. [10]

### 3.6 Intermetalika tvořená titanem a slitiny TiNi

Titan tvoří s mnoha prvky technicky významné intermetalické fáze. Technicky nejvýznamnější kovy, se kterými titan tvoří intermetalické fáze, jsou hliník a nikl. Intermetalika jsou typicky velmi tvrdé materiály, které ovšem bývají poměrně křehké. [10; 12]

Intermetalika titanu s hliníkem se nazývají aluminidy a díky jejich dobré pevnosti při vysokých teplotách nalézají uplatnění především v leteckých aplikacích. Mezi příklady těchto materiálu patří Ti<sub>3</sub>Al a TiAl. Zajímavosti u těchto intermetalik je, že s rostoucí teplotou stoupá jak pevnost, tak i houževnatost. [10]

Nejznámější intermetalickou fází titanu s niklem je NiTi (50,0 až 50,5 at.%Ni), což je fáze schopná fázové transformace martenzitického typu, která umožňuje vyvolat jev tvarové paměti. Tvarová paměť je jev, kdy se martenzitická struktura deformuje pod teplotou  $M_f$ . Když je poté takto zdeformovaný materiál s tvarovou pamětí ohřán nad určitou teplotu, dojde ke zpětné transformaci a materiál se vrátí jeho tvar před deformací. Maximální vratná deformace je u těchto materiálů až 8%. Použití nalézají v elektronických konektorech, ve výrobě potrubních a trubkových spojení a především v medicíně, kde se používají v rovnátcích, stentech, případně nástrojích pro lakroskopické operace. [13]

Další zajímavý materiál je Ti<sub>2</sub>Ni. Toto poměrně tvrdé intermetalikum s tvrdostí přibližně HV700 nabízí využití v palivových článcích, kde může sloužit pro uchovávání vodíku. [14]

## 4 Modifikace povrchu titanových materiálů

Kombinace výborné korozní odolnosti a výborný poměr pevnosti k hustotě předurčuje titan a jeho slitiny k mnoha aplikacím. Velká nevýhoda těchto materiálů je ovšem v jejich nedostatečné odolnosti vůči opotřebení. [15]

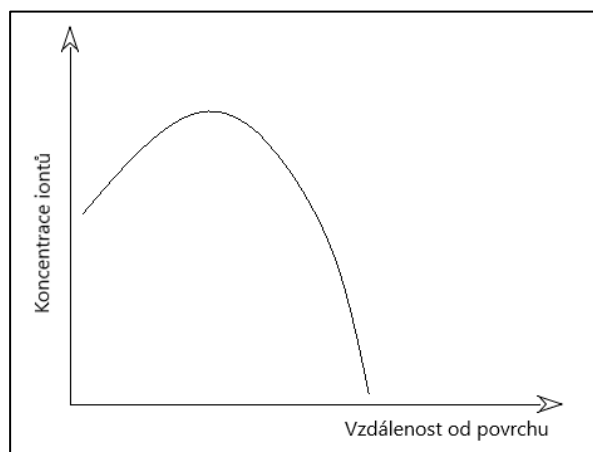
Komerčně čistý titan má více než dvakrát větší úbytek materiálu při tribologické zkoušce ASTM G65 než korozivzdorná ocel typu 17-4 (1.4542). Ještě větší úbytek materiálu při této zkoušce má titanová slitina Ti6Al4V. [15; 16]

Tento typický problém u titanu a jeho slitin se často řeší povrchovými úpravami těchto materiálů. Obecně se upravené povrchové vrstvy používají v takových aplikacích, kde je potřeba dosáhnout zlepšení určitých vlastností výrobku, přičemž je žádoucí, aby se zachovaly dobré vlastnosti základního materiálu. Často se tyto úpravy používají pro zlepšení korozní odolnosti, odolnosti proti opotřebení, různé elektronické aplikace nebo pro zlepšení vzhledu. Mezi povrchové úpravy se řadí čištění, dokončovací operace, pokovování a široká škála povlakových metod. Pro experimentální část této práce jsou zajímavé ty metody, které vnášejí legující materiál přímo do substrátu nebo na něj. [17]

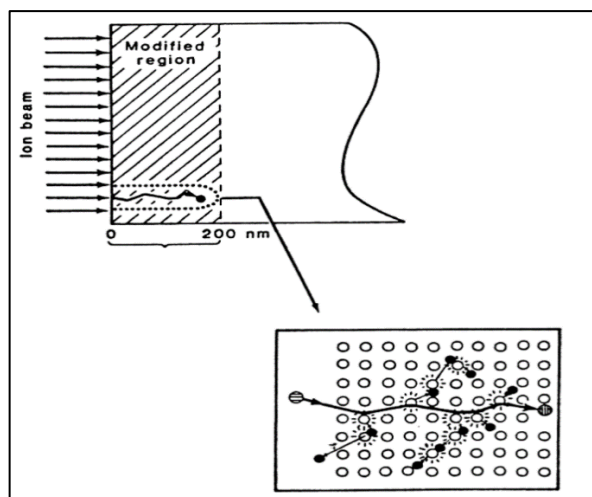
## 4.1 Iontová implantace

Metoda iontové implantace spočívá v bombardování substrátu urychlenými ionizovanými atomy. Energie ionizovaných atomů se může lišit od 0,1 keV až po 1 MeV, v závislosti na požadované hloubce implantace. Urychlené ionizované atomy vstupují do substrátu, kde se po interakci s atomy ze základního materiálu zabudují. Hloubka penetrace je v řádech stovek nanometrů. Takto malá hloubka je z důvodu ztráty energie iontů při srážkách s atomy základního materiálu a z interakce iontů s elektrony atomů základního materiálu. [17; 18]

Jelikož ionty prodělávají náhodné srážky s atomy základního materiálu, připomíná výsledná závislost koncentrace implantovaných iontů na hloubce Gaussovo rozdělení, jak je znázorněno na obr. č. 4. Při srážkách s atomy základního materiálu mohou být atomy základního materiálu excitovány ze svých uzlových bodů a vzniká podobná deformace mřížky jako u radiačního poškození. Tato situace je znázorněna na obr. č. 5. [17; 18]



Obr. 4: Znázornění závislosti koncentrace zabudovaných iontů na vzdálenosti od povrchu. [18]



Obr. 5: Schéma penetrace urychleného iontu krystalovou mřížkou základního materiálu. [18]

Výhodou této metody je možnost zabudovat prakticky jakýkoliv prvek do substrátu bez ohledu na termodynamickou rovnováhu. Tato metoda také umožňuje poměrně přesně ovládat koncentraci implantovaných iontů, jelikož koncentrace je silně závislá na urychlovací energii, druhu bombardujících iontů a substrátu a na čase. Iontová implantace může probíhat za pokojové teploty, nicméně při srážkách atomů dochází k přeměně části kinetické energie na tepelnou a proto, je-li to potřeba, jsou vzorky chlazeny. [17; 18]

Limitujícím faktorem této metody je malá hloubka implantace a nutnost provádět implantaci ve vakuu. [17; 18]

Metoda je především využívána pro dopování polovodičů. Své využití také nalézá při tvorbě vrstev odolných vůči opotřebení, například implantací dusíku. [17; 18]

## 4.2 Fyzikální napařování

Také nazýváno metoda PVD (z angličtiny – physical vapour deposition), je metoda povlakování, během které je povlakový materiál uvolněn z terčíku a nasměrován na substrát. Povlakování probíhá za sníženého tlaku (0,1 až 1,0 Pa) a při teplotách typicky pod 500°C. Částice povlakového materiálu mohou být z terčíku uvolněny rozprašováním nebo odpařováním. Z toho vyplývají dvě metody povlakování: napařování a napařování. [17; 19]

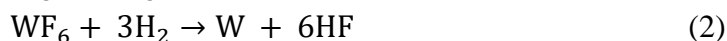
Napařování využívá urychlené ionizované atomy argonu, které při dopadu na terč uvolňují částice povlakového materiálu a ty se ukládají na substrát. Tato metoda umožňuje napařovat prvky i chemické sloučeniny a umožňuje mít terč a substrát blízko sebe, což zmenšuje nároky na velikost zařízení. Nevýhodou je ovšem nerovnoměrné rozložení tloušťky povlaku a proto je potřeba se vzorkem manipulovat, aby se dosáhlo rovnoměrně tlustého povlaku. Zároveň je potřeba chladit terč, jelikož na něm dochází ke značnému ohřívání vlivem dopadu atomů argonu. [17; 19]

Napařování funguje na principu odpařování povlakového materiálu z terče. Odpařování se provádí různými metodami jako například indukční ohřev, laser, elektronový parsek, nízkonapěťový oblouk nebo odporový ohřev. Proces napařování probíhá ve vakuu. Podobně

jako u naprašování, také zde je potřeba substrátem natáčet, aby povlak vznikl rovnoměrně a na všech stranách substrátu. [17; 19]

### 4.3 Chemické napařování

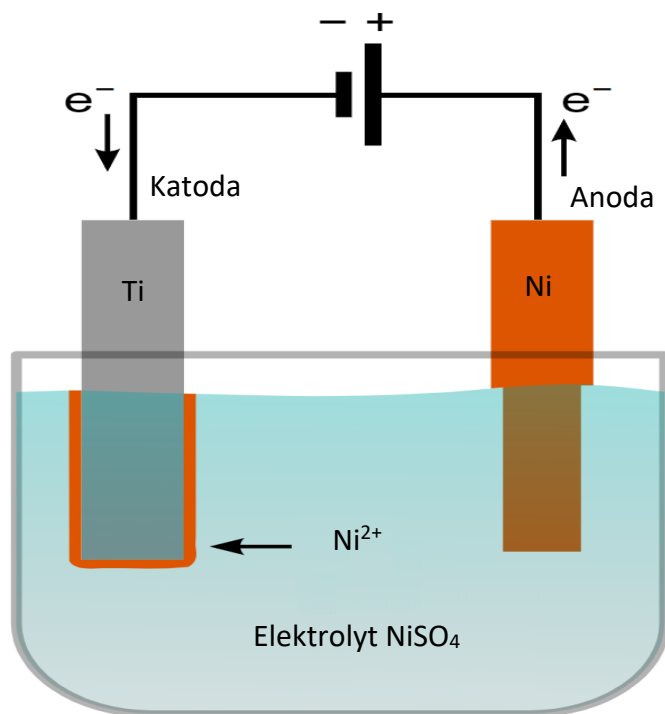
Metoda chemického napařování, jinak známé jako metoda CVD (chemical vapour deposition), funguje na principu chemické reakce mezi nosným a reakčním plynem, přičemž pevný produkt této reakce je ukládán na povlakovaný substrát, kde navíc ještě působí jako katalyzátor probíhající chemické reakce mezi nosným a reakčním plynem. Nosný plyn obsahuje prvek, který má být nanesen na substrát ve formě nějaké plynné chemické sloučeniny a reakční (nebo taky reaktivní) plyn je taková plynná látka, která má za úkol zreagovat s nosným plynem za vzniku požadovaného produktu dané reakce. Nosné i reakční plyny závisí na požadovaném povlaku, nicméně pokud má vzniknout kovový povlak, jedná se o převážně o sloučeniny kovů a halogenidů, případně karbonyly kovů. Reakčními plyny bývají často vodík, metan nebo amoniak. Příkladem takovéto reakce může být vznik nitridu bóru (1) nebo wolframu (2). [17; 19]



Reakce probíhají většinou za relativně vysokých teplot (rozmezí teplot přibližně kolem 600 – 1400°C v závislosti na typu reakce), což limituje použití na materiály schopné ustát tyto teploty (problémem je to například u rychlořezných ocelí, kde by teplota nad 600°C způsobila změknutí materiálu). Výhodou oproti fyzikálnímu napařování je vytvoření povlaku na všech površích substrátu bez ohledu na orientaci, což je umožněno díky vyšším tlakům v komoře. Metoda také umožňuje tvorbu až několik milimetrů tlustých povlaků. Zásadní nevýhodou této metody je ovšem vysoká toxicita použitých sloučenin. [17; 19]

### 4.4 Galvanické pokovování

Galvanické pokovování je velmi jednoduchou a často využívanou metodou tvorby povlaků, které mohou poskytnout povrchu odlišné vlastnosti ve srovnání s základním materiálem. Typickou aplikací je vytvoření korozně odolného povlaku nebo estetického povrchu. Způsob nanášení probíhá na základě redukce nanášeného kovu na povlakovaném substrátu. Substrát a nanášený kov jsou ponořeny do vodivého roztoku, který obsahuje rozpuštěné soli nanášeného kovu. Substrát je napojen na záporný pól elektrického zdroje a povlakový kov na kladný pól zdroje. Při spuštění napětí se začnou kladně nabití ionty kovu pohybovat ke katodě, kde se redukují a tvoří povlak. Na kladně zapojené elektrodě se kov oxiduje a rozpouští se do roztoku, kterým opět putuje ke katodě. Dá se také použít nerozpustnou anodu, kdy se kovový povlak tvoří pouze ionty z elektrolytu. Elektrolytické sloučeniny bývají soli široké škály kyselin, jako například sírany, chloridy nebo kyanatany. Schéma galvanického pokovování je na obrázku č. 6. [20]



Obr. 6: Schéma zapojení povlakovaného substrátu (Ti) a kovu, z nějž je materiál odebírán (Ni). [21] Toto zapojení bylo také použito v experimentální části této práce.

Při galvanickém pokovování se sledují 2 hlavní faktory – plošná hustota proudu a napětí na elektrodách. Hustota proudu je podíl celkového proudu procházejícího lázní k ploše, kterou proud prochází. V tomto případě se jedná o plochu pokovované elektrody. Vztah pro tuto veličinu je uveden v rovnici 3. Aby v roztoku probíhala elektrolýza, musí být svorkové napětí na elektrodách větší než součet rozkladného napětí (napětí potřebné na disociaci molekul) a snižujícího napětí (hodnota napětí, o kterou je v roztoku sníženo napětí oproti svorkovému). [20]

$$J = \frac{I}{q} [\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}] \quad (3)$$

kde:  $I$  ... je proud procházející elektrolytem [A]  
 $q$  ... je pokovovaná plocha [ $\text{dm}^2$ ]

Důležitou vlastností elektrochemické depozice je schopnost jednoduše vytvořit poměrně dobře kontrolovatelnou uniformní vrstvu deponovaného materiálu, kterou je možné následným zpracováním legovat do povrchu základního materiálu. [17]

#### 4.5 Další možnosti chemického ovlivnění povrchu materiálu

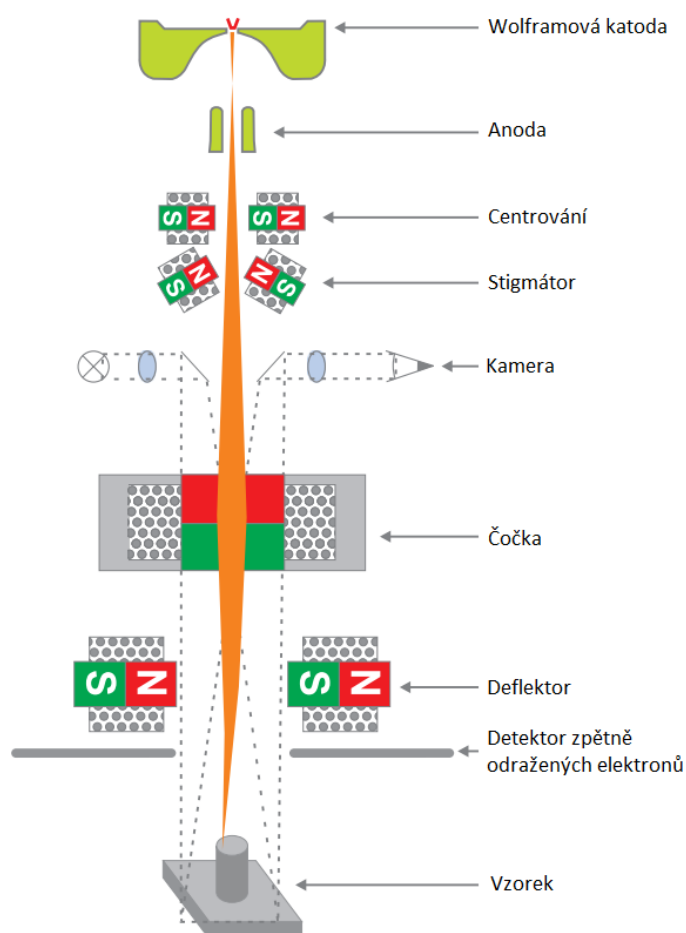
Již výše zmíněná iontová implantace představuje vytvoření chemicky odlišné vrstvy na bázi základního materiálu, nicméně jedná se o vrstvy velmi tenké. V případě součástí, kde připadá v úvahu například broušení povrchu, je nutno vytvořit dostatečně tlustou vrstvu. Toho lze dosáhnout difuzním sycením povrchu za zvýšených teplot, často po velmi dlouhou dobu, nebo přetavením povrchu, kdy se do lokálně vytvořené taveniny vnese dodatečný legující prvek například ve formě drátu nebo ve formě elektrochemicky nanesené vrstvy. [22; 23]

Jako zajímavá technologie pro povrchové legování titanu a titanových slitin se jeví být přetavení elektronovým svazkem materiálu s elektrochemicky nanesenou vrstvou. V takovém případě vzniká na povrchu substrátu nová fáze s odlišnými vlastnostmi od substrátu. [24]

#### 4.5.1 Elektronový paprsek

Jedná se o technologii pracující na principu dopadání urychlených elektronů na povrch přetavované součásti. Při dopadu elektrony přemění většinu (cca 70%) své kinetické energie na energii tepelnou, načež dochází k roztavení povrchu součásti. Zbylá energie je uvolněna formou elektromagnetického záření, zpětně odražených elektronů apod. [24; 25]

Elektrony musí být nejdříve uvolněny z katody (nejčastěji wolframové) pomocí zahřátí na extrémně vysokou teplotu (přes 2000°C) a jsou urychleny elektrickým polem směrem k anodě. Elektrony jsou poté fokusovány do paprsku pomocí soustavy elektromagnetických čoček a nasměrovány ke vzorku. Před dopadem na vzorek může být tento paprsek různě směřován pomocí deflektorů. Schéma zařízení pro přetavování elektronovým paprskem je k vidění na obr. č. 7. [24; 25]



Obr. 7: Schéma zařízení na svařování a přetavování elektronovým paprskem. [24; 25]



## 5 Experimentální část

Experimentální část navazuje na experiment Raona Vasconcelose, který se ve své diplomové práci zabýval binárními materiály tvořící spolu eutektikum. Vasconcelose se mimo jiné pokusil vytvořit vrstvu eutektoidní směsi Ti-Ni obsahující intermetalickou fázi  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Výsledkem těchto experimentů byla velmi nehomogenní vrstva s lokálně zvýšenou tvrdostí. [26]

Experimenty v této práci spočívaly v pokusu o vytvoření tenké, tvrdé a homogenní povrchové vrstvy na substrátu z komerčně čistého titanu pomocí legování povrchu niklem.

Jako substrát byl zvolen komerčně čistý titan třídy ASTM Grade 2 od firmy Bibus metals s.r.o. Substrát byl ve tvaru desky, s tloušťkou 3 mm, šířkou 25 mm a délkou 70 mm. Rozměry poniklované oblasti byly  $3 \times 25 \times 40$  mm. Průměrná tvrdost tohoto materiálu je  $\text{HV}130 \pm 10$ .

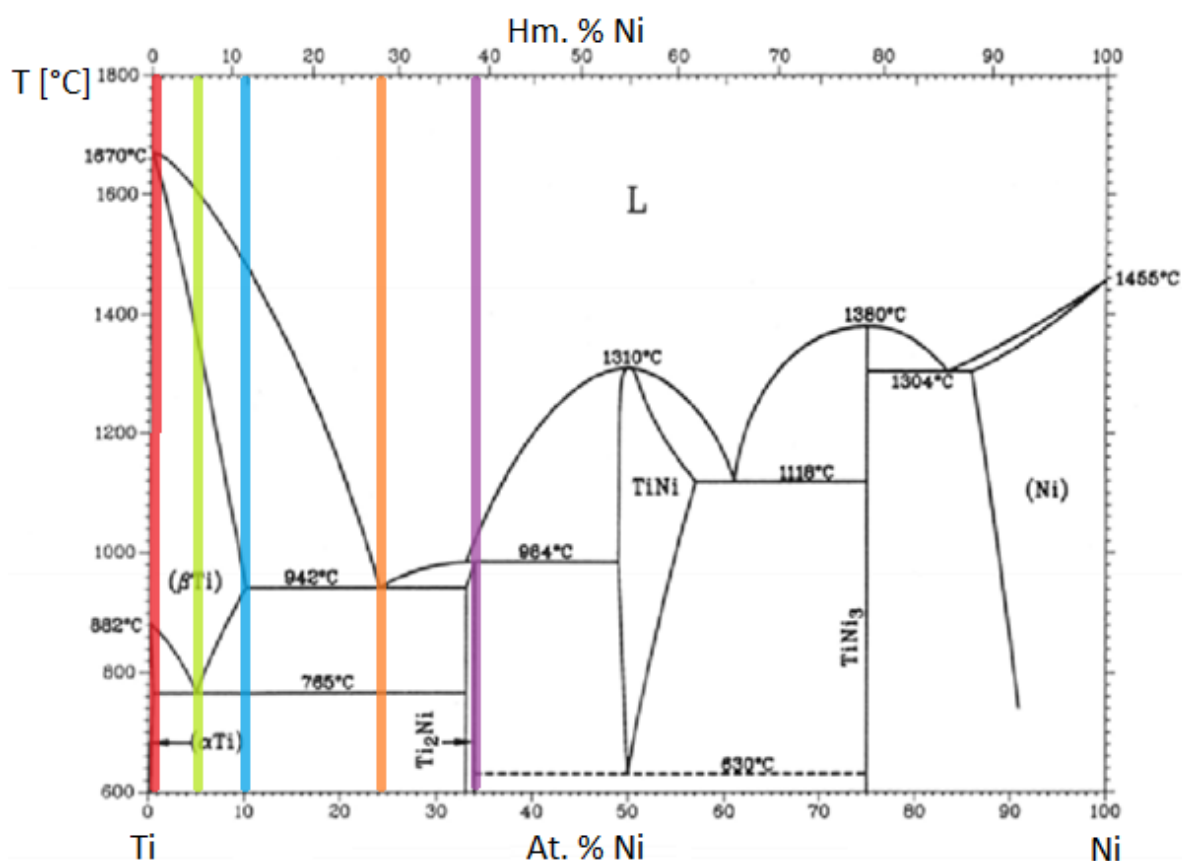
### 5.1 Volba experimentálního systému Ti-Ni

Pro přípravu tvrdé vrstvy bylo využito známého chování binárního systému Ti-Ni, který je uvedený na obrázku č. 8. V rozmezí koncentrací 0 až 12% Ni dochází ke krystalizaci taveniny na tuhý roztok  $\beta$  titanu, kde je nikl rozpuštěn jakožto substituční prvek. Při klesající teplotě podstupuje  $\beta$  fáze u podeutektoidních koncentracích niklu transformaci na proeutektoidní  $\alpha$  fázi. U nadeutektoidních koncentrací niklu se při poklesu teploty začne projevovat klesající rozpustnost niklu v  $\beta$  titanu a dochází ke vzniku proeutektoidní fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Při poklesu teploty těsně pod  $765^\circ\text{C}$  dochází k rozpadu zbylé nepřeměněné  $\beta$  fáze na eutektoidní směs  $\alpha$  titanu a intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Při dalším poklesu teploty ještě také dochází ke snížení rozpustnosti niklu v tuhém roztoku  $\alpha$  titanu a dochází tedy k precipitaci terciální fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Všechny tyto reakce vycházejí z rovnovážného diagramu, kdy se zejména u reakcí v tuhém stavu předpokládá splnění kinetických podmínek pro všechny uvažované reakce.

V oblasti 12 – 38 hm.% Ni dochází při teplotě  $942^\circ\text{C}$  ke vzniku eutektika, které obsahuje  $\beta$  tuhý roztok niklu v titanu a intermetalickou fázi  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . V rozmezí koncentrací 12 – 28 hm.% Ni dochází ke vzniku směsi primárních krystalů  $\beta$  tuhého roztoku titanu a eutektika. V rozmezí koncentrací 28 – 38 hm.% Ni vzniká primární  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a eutektikum. Při poklesu teploty pod  $765^\circ\text{C}$   $\beta$  tuhý roztok niklu v titanu prochází eutektoidním rozpadem na eutektoid tvořený  $\alpha$ -tuhým roztokem niklu v titanu a opět intermetalickou fází  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Je zde tedy dobrá šance na vytvoření jemné směsi tvořené  $\alpha$ -tuhým roztokem niklu v titanu a tvrdými částicemi intermetalické fáze.

Jelikož s rostoucím podílem niklu se zároveň zvyšuje podíl intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , dá se očekávat, že s rostoucím podílem niklu bude zároveň stoupat tvrdost (a tedy klesat houževnatost) takovéto povrchové vrstvy. V oblasti 0 až 12% Ni je tedy očekávána nižší tvrdost, nicméně transformace z  $\beta$  fáze na  $\alpha$ , případně precipitace fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , a následný eutektoidní rozpad dává materiálu možnost tepelného zpracování. Naopak při koncentracích niklu, během kterých dochází k eutektické reakci (tj. 12 – 38 hm.% Ni), se dá očekávat vyšší

tvrdost, která je vykompenzovaná nižší houževnatostí. Největší tvrdost se předpokládá v oblasti výskytu primární fáze  $Ti_2Ni$  (tj. rozmezí hmotnostních koncentrací 28 – 38 hm.% Ni), zde je ovšem velké riziko praskání povrchové vrstvy z důvodu velké křehkosti této fáze. Proto bylo rozhodnuto pokusit se dosáhnout chemického složení v oblasti 12 – 28 hm.% Ni, aby bylo dosaženo co největší tvrdosti povrchové vrstvy, ale aby zároveň byla alespoň částečně udržena houževnatost.



Obr. 8: Binární fázový diagram prvků Ti a Ni. Maximální rozpustnost niklu v  $\alpha$  titanu je 0,5% hm.% Ni (červená) a v  $\beta$  titanu 12 hm.% Ni (modrá). Eutektoidní koncentrace je 7 hm.% Ni (zelená) a eutektická koncentrace je 28 hm.% Ni (oranžová). Ke vzniku 100% podílu intermetalické fáze  $Ti_2Ni$  ve struktuře dochází při koncentraci 38 hm.% Ni (fialová). [27; 28]

## 5.2 Návrh experimentu

Pro dosažení tvrdé a zároveň pokud možno co nejhomogennější povrchové vrstvy na substrátu z komerčně čistého titanu ASTM Grade 2 bylo potřeba zvolit jinou metodu než zatavování niklového drátku do titanové desky pomocí elektronového paprsku, kterou použil Raon Vasconcelose. Jako nejvhodnější metoda se jevila být metoda galvanického poniklování titanové desky a její následné přetavení elektronovým paprskem. [26]

Ještě před prováděním vlastního experimentu byly provedeny i ověřovací experimenty se zatavením niklového drátku do povrchu titanové desky pomocí elektronového paprsku. Pro tento experiment byla použita aktuálně dostupná slitina titanu ASTM Grade 5, nikoliv komerčně čistý titan. Bylo zjištěno, že principiálně metoda opravdu funguje, nicméně nebylo možné dosáhnout homogenního složení a kontrolování hloubky vrstvy (a tudíž výsledného

chemického složení) se jevílo býti velice obtížné. Přínos těchto ověřovacích experimentů byl ovšem v tom, že poskytly přibližnou představu o velikosti potřebné energie elektronového paprsku pro vytvoření přetavené vrstvy o určité hloubce. Tabulka č. 3 ukazuje parametry elektronového paprsku, se kterými bylo experimentováno při ověřovacích experimentech.

Tabulka 3: Parametry elektronového paprsku, které byly použity při ověřovacích experimentech.

Vzorek	I [mA]	v [mm/s]	Offset [mA]	U [kV]
H01	5	15	40	120
H02	5	15	80	120
H03	15	15	100	80
H04	20	15	100	80
H05	10	15	100	80
H06	7	15	50	80
H07	8	15	100	80

Nejllepší výsledek těchto ověřovacích experimentů přinesly parametry elektronového paprsku použité u vzorku H02. Na obrázku č. 9 je k vidění mikrostruktura tohoto vzorku. Je zřejmé, že mikrostruktura vykazuje značnou heterogenitu a místy také praskliny. Z hlediska protavení je ovšem vzorek protaven na obou stranách poměrně rovnoměrně.



Obr. 9: Mikrostruktura vzorku H02.

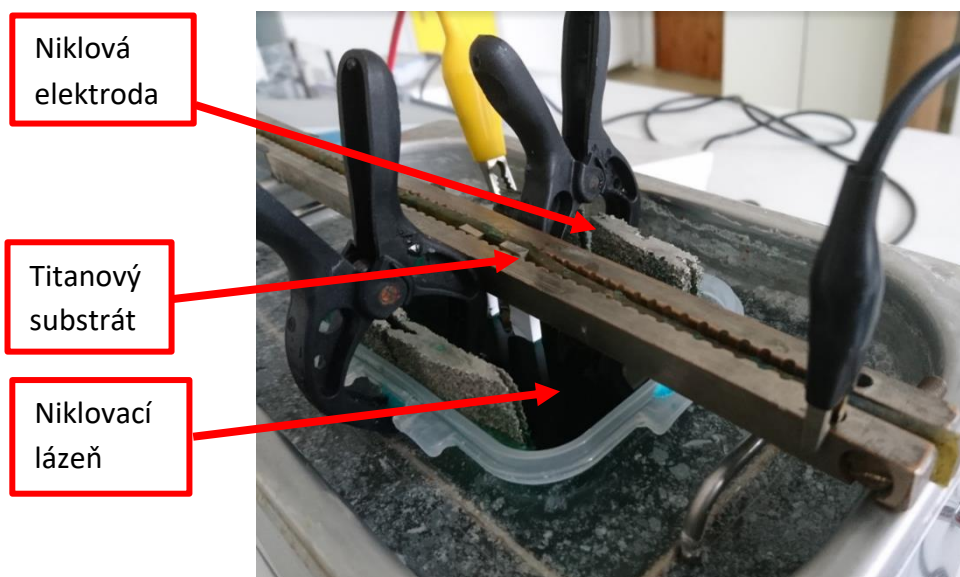
Jak bylo již dříve zmíněno, z hlediska požadované koncentrace niklu byla snaha dosáhnout podeutektických koncentrací, tj. struktury v oblasti 10 – 28 hm.% Ni. Bylo proto provedeno několik taveb s cílem dosažení co nejhomogennější struktury díky optimalizaci elektronového paprsku. Přetavené povrchové vrstvy byly poté studovány z hlediska strukturní homogenity, chemického složení a tvrdosti.

### 5.2.1 Příprava povrchové vrstvy – galvanické poniklování

Tato metoda nanášení kovu na substrát byla zvolena díky relativně rovnoměrně tvořícímu se povlaku a také díky své jednoduchosti v provedení. Díky znalostem o tom, jak hluboko bude materiál protaven v závislosti na energii paprsku, bylo rozhodnuto o nanesení

30  $\mu\text{m}$  tlusté vrstvy niklu, která by měla při zvolených energiích paprsku vytvořit povrchovou vrstvu o podeutektických koncentracích niklu.

Pro galvanické poniklování byla zvolena niklovací lázeň z roztoku síranu nikelnatého. Substrát z komerčně čistého titanu ASTM Grade 2 byl zapojen jako katoda, na které se redukoval nikl z elektrolytu. Napětí na zdroji bylo nastaveno na 6 V a hustota proudu na 2 A/dm<sup>2</sup>. Rychlost nanášení niklu na substrát byla při takovýchto parametrech 0,5  $\mu\text{m}$  za minutu, tudíž pro vytvoření 30  $\mu\text{m}$  tlusté vrstvy bylo potřeba nechat proces běžet po dobu 60 minut. Fotografie tohoto zapojení lze vidět na obrázku č. 10.



Obr. 10: Fotografie zapojení titanové a niklové elektrody v elektrolytu.

### 5.2.2 Příprava povrchové vrstvy – přetavení elektronovým paprskem

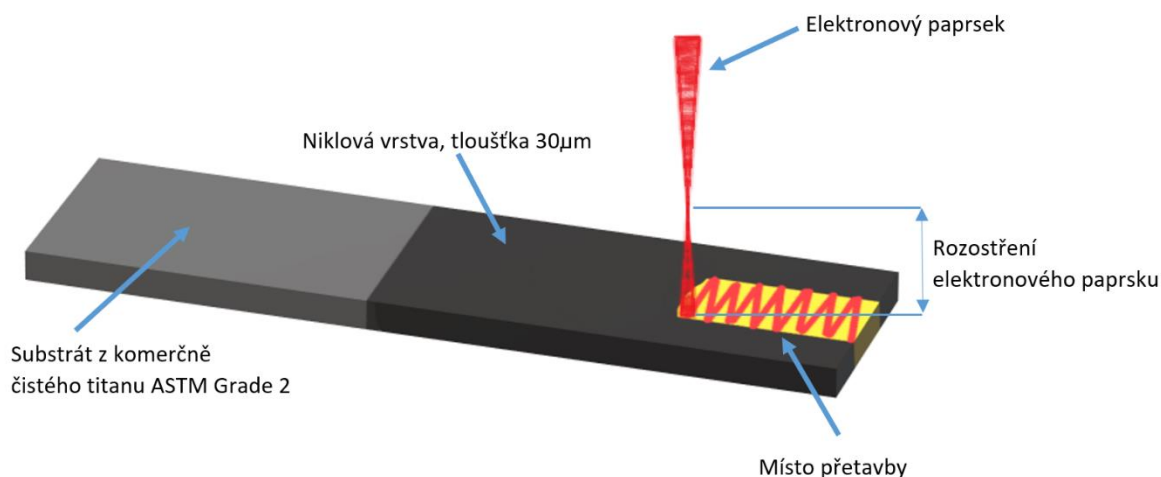
Po nanesení niklu na titanový substrát došlo k jeho přetavení elektronovým paprskem. Na přetavbu byla vybrána jedna destička čistého titanu s niklovým povlakem, na které bylo vyrobeno celkem 6 přetavených povrchových vrstev s označením A až F, 3 na každé straně destičky. V rámci přetavby byly nejprve provedeny povrchové vrstvy A, B a C, poté byla destička otočena a byly na ní udělány povrchové vrstvy D, E a F.

Parametry elektronového paprsku byly vytvořeny na základě kvalifikovaného odhadu vyvozeného z předchozích ověřovacích experimentů se zatavováním niklového drátku do titanového substrátu. V tabulce č. 4 jsou k vidění parametry jednotlivých taveb.

Tabulka 4: Parametry elektronového paprsku pro jednotlivé přetavby. Vzorky D, E a F byly přetaveny dvakrát s cílem lepší homogenizace struktury.

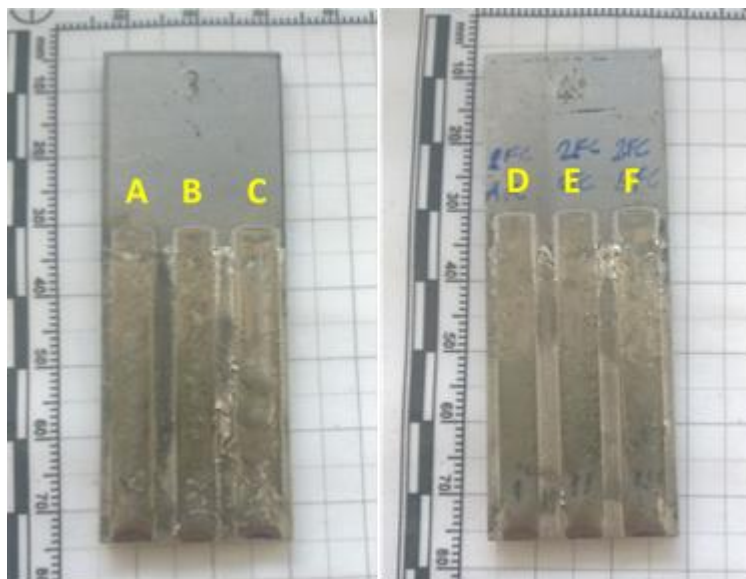
Vzorek		I [mA]	v [mm/s]	Offset	U [kV]
A		5	15	40	120
B		5	15	80	120
C		7	15	80	120
D	první přetavení	5	15	80	120
	opakované přetavení	4	15	80	120
E	první přetavení	5	15	80	120
	opakované přetavení	5	15	80	120
F	první přetavení	5	15	80	120
	opakované přetavení	6	15	80	120

Hlavní rozdíly mezi jednotlivými přetavbami vzorků A-B-C byly v proudu elektronového svazku, který ovlivňuje výkon paprsku, a v hodnotě parametru offset, který udává míru rozostření paprsku v místě dopadu na materiál. Vzorky D-E-F byly přetaveny dvěma průchody svazku s 2 minutovou prodlevou mezi průchody. Zde se jednalo o varianty parametrů zvolených pro vzorek B. Urychlovací napětí a rychlost posuvu elektronového paprsku bylo při všech přetavbách stejné. Paprsek se po substrátu pohyboval v 5 mm široké stopě, ve které kmital kolmo na směr postupu. Pohyb paprsku po substrátu je znázorněn na obrázku č. 11. Pohyb uvnitř stopy byl zvolen s cílem lepšího promíchání taveniny.



Obr. 11: Schéma přetavování niklové vrstvy na titanovém substrátu. Na elektronovém paprsku je znázorněn offset (rozostření) paprsku. Kdyby měl offset hodnotu 0, paprsek by byl zaostřen v místě dopadu na vzorek.

Na přetavbu bylo použito zařízení EBG 60-150 K26 firmy Pro Beam. Přetavba probíhala ve vakuu. Titanová deska s přetavenými povrchovými vrstvami je k vidění na obrázku č. 12.

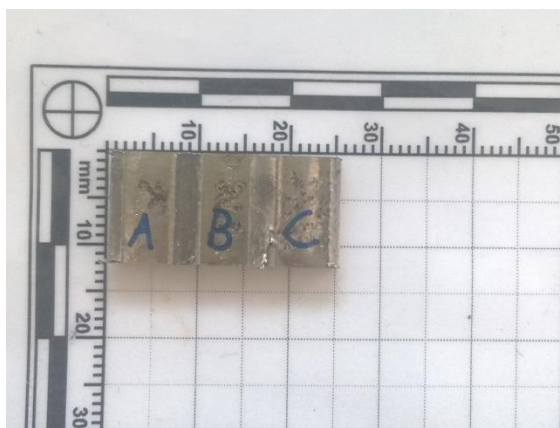


Obr. 12: Destička z komerčně čistého titanu s niklovou vrstvou po přetavení elektronovým paprskem.

## 5.3 Analytické techniky

### 5.3.1 Světelná mikroskopie

Po přetavení byla destička se vzorky rozřezána kolmo na směr přetavby, jak lze vidět na obrázku č. 13. Následně byly pro vyhodnocení homogenity mikrostruktury povrchových vrstev připraveny výbrusy pomocí standardních metalografických postupů. Pro vyvolání mikrostruktury bylo použito leptadlo Kroll I. K pozorování byl využit světelný mikroskop Olympus GX51. Hodnocení celkové homogenity vzniklé vrstvy bylo provedeno slovně.



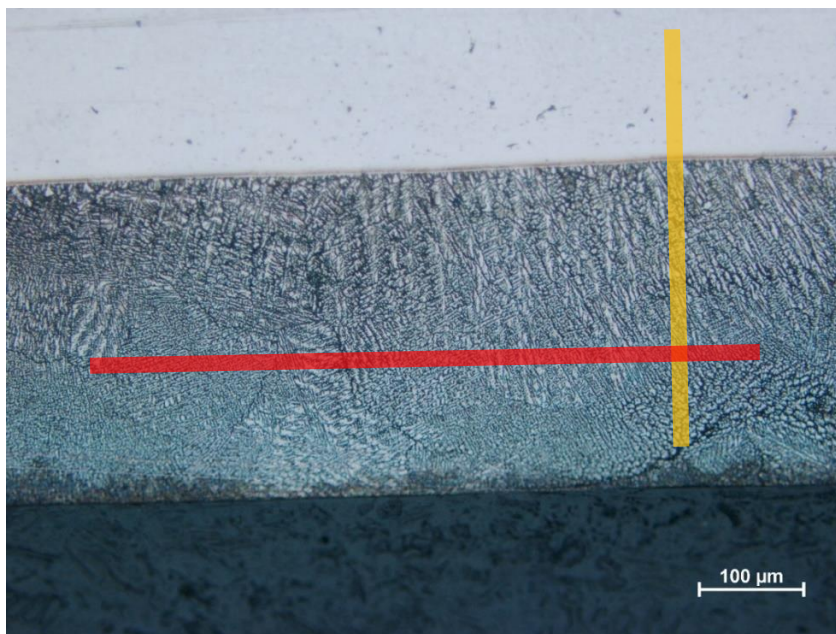
Obr. 13: Titanová destička se vzorky A, B a C připravená k zalisování.

### 5.3.2 Elektronová mikroskopie

Pro určení chemického složení povrchových vrstev bylo použito EDS detektoru Oxford Xmax na skenovacím elektronovém mikroskopu Zeiss ULTRA PLUS. Měření chemického složení probíhalo primárně v liniích ve dvou směrech – od povrchu směrem do jádra pro sledování vývoje chemického složení s rostoucí hloubkou povrchové vrstvy, nebo rovnoběžně s rozhraním vrstvy a substrátu. Oba případy jsou znázorněny na obrázku č. 14. Linie směřující



od povrchu přetavené vrstvy do jádra základního materiálu musely být vždy započaty až pár desítek mikrometrů za povrchem vrstvy, protože vzorek nebyl nauhličen a na nevodivém povrchu polymerního kompozitu (v němž byl vzorek zalisován) by docházelo k lokálnímu hromadění náboje, který by pak ovlivňoval celé měření.

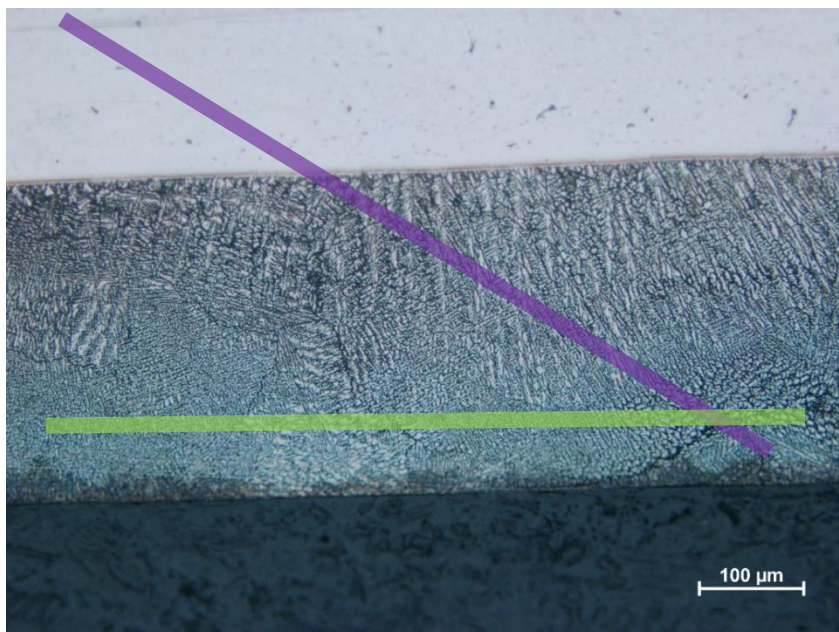


Obr. 14: Náčrt linií měření chemického složení. Žlutou čarou je znázorněna linie pro měření chemického složení od povrchu směrem do jádra a červená ukazuje směr měření chemického složení napříč přetavenou vrstvou.

Dále bylo na elektronovém mikroskopu provedeno pozorování detailů mikrostruktury, při kterém byla také provedena chemická analýza pro zjištění chemického složení jednotlivých strukturních složek.

### 5.3.3 Měření tvrdosti

Pro zjištění tvrdosti povrchové vrstvy byla zvolena metoda měření mikrotvrdosti podle Vickerse se zatížením 0,1 kilogramů. Ta byla provedena na zařízení LECO Microhardness LM247. Měření probíhalo především ve dvou liniích – první, podobně jako u analýzy chemického složení, měřila tvrdost rovnoběžně s rozhraním přetavené oblasti a substrátu. Druhá linie směřovala od povrchu přetavené vrstvy přes tepelně ovlivněnou oblast až do jádra materiálu. Aby bylo v jednom měření zachyceno více hodnot tvrdosti povrchové vrstvy, nesměřovala druhá linie kolmo na povrch, nýbrž pod určitým úhlem. Náčrt směru linií měření lze vidět na obrázku č. 15:



Obr. 15: Náčrt linií, ve kterých probíhalo měření mikrotvrdosti HV0,1. Fialovou čarou je znázorněna linie, podél které probíhalo měření mikrotvrdosti od povrchu směrem do jádra. Zelená čára znázorňuje směr linie měření mikrotvrdosti napříč přetavenou vrstvou.



## 6 Výsledky experimentů

Stručné shrnutí dosavadního postupu: Na substrát z komerčně čistého titanu ASTM Grade 2 byl elektrochemicky nanesen povlak niklu o tloušťce přibližně 30  $\mu\text{m}$ , který byl následně přetaven. Cílem bylo dosažení vysoké tvrdosti a zároveň vytvoření homogenní povrchové vrstvy. Pro dosažení lepší homogenity povrchové vrstvy se elektronový paprsek pohyboval v 5 mm široké stopě v kmitavém pohybu kolmo na směr přetavby. Některé povrchové vrstvy byly takto přetaveny dvakrát.

### 6.1 Vzorek A

Pro vzorek byl zvolen proud elektronového paprsku 5 mA urychleného napětím 120 kV, který se pohyboval po povrchu vzorku rychlostí 15 mm/s. U tohoto svaru byl zvolen offset (roztření svazku) na hodnotu 40 mA – na rozdíl od ostatních svarů, kde byla tato hodnota 2× vyšší.

Přetavená oblast, k vidění na obrázku č. 16, vykazovala dendritickou mikrostrukturu s patrnými odlišnými oblastmi mezi dendrity. Struktura obsahuje dendrity s rozměry od několika desítek mikrometrů až po desetiny milimetrů. Dendrity při volném povrchu vrstvy se zdají být o něco hrubší než dendrity vycházející z rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu. To pravděpodobně souvisí s rychlostí odvodu tepla, kdy v kontaktu se substrátem je tavenina ochlazována rychleji než volný povrch, který je v kontaktu s vakuem, a tedy dochází jen k odvodu tepla vyzařováním, což umožnilo tvorbu takto hrubých dendritů. Hloubka celé vrstvy je 349  $\mu\text{m}$ .

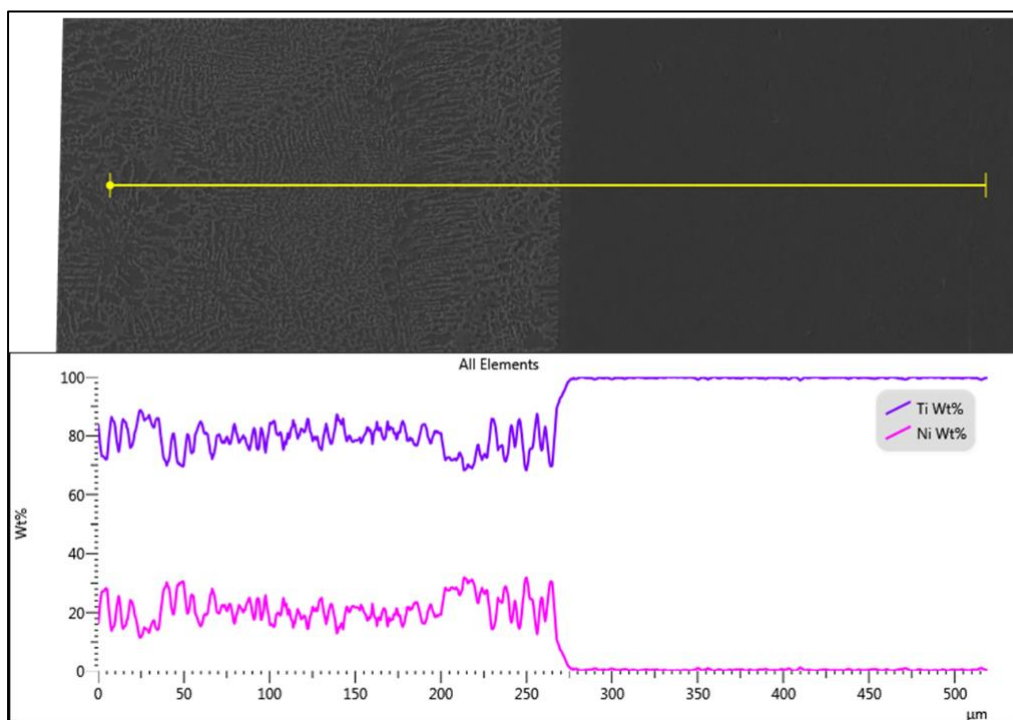


Obr. 16: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku A. Zvětšení objektivu 10×, leptadlo Kroll I.

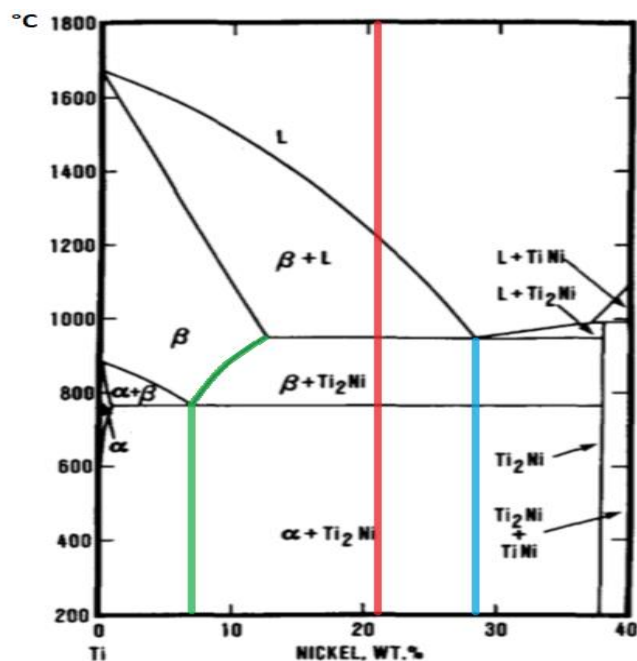
Z hlediska strukturních složek jsou při světelném pozorování metalografického výbrusu viditelné dvě základní složky – světlé dendrity a tmavé mezidentritické prostory. Liniová EDS analýza mikrostruktury na elektronovém mikroskopu, k vidění na obr. č. 17, přinesla následující znalosti o chemickém složení této vrstvy:

Průměrné chemické složení povrchové vrstvy je přibližně 22 hm.% Ni a 78 hm.% Ti. Díky této analýze se dá z binárního fázového diagramu Ti-Ni na obrázku č. 18 odvodit, že světlé

dendrity pozorované na obr. č. 16 byly původně  $\beta$ -tuhým roztokem niklu v titanu, ze kterých při klesající teplotě precipitovala sekundární fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Pod teplotou  $765^\circ\text{C}$  se tuhý roztok  $\beta$  rozpadl na eutektoidní směs  $\alpha$ -tuhého roztoku niklu v titanu a intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Tmavý mezidendritický prostor by tedy měl být tvořen transformovaným eutektikem, složeným z eutektické  $\beta$  fáze rozpadlou na  $\alpha$  a  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a z eutektické intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

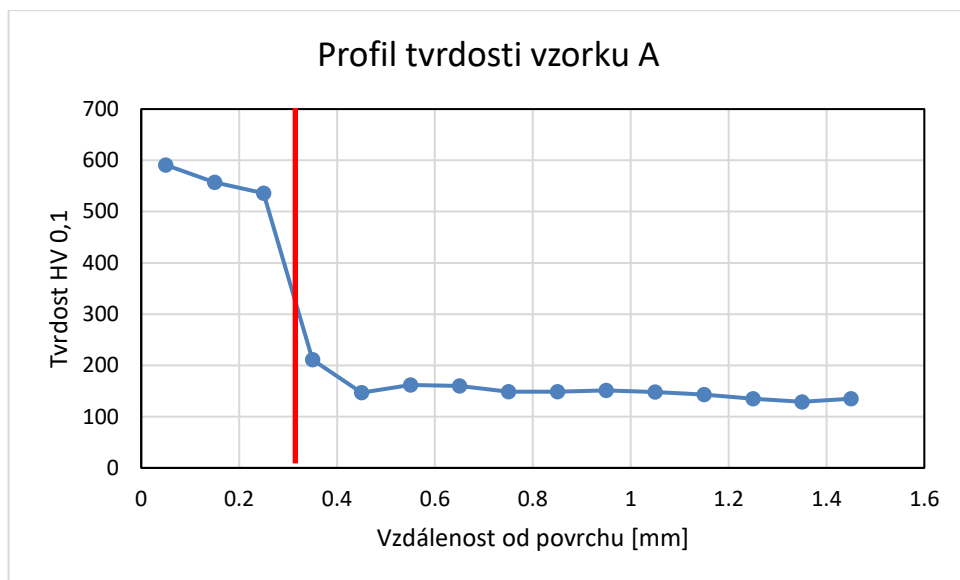


Obr. 17: Záznam chemické analýzy vzorku A.



Obr. 18: Výšeč fázového diagramu Ti-Ni [27] s odhadem vzniklých strukturních složek na základě průměrného chemického složení. Červenou linií je zvýrazněno průměrné chemické složení povrchové vrstvy. Zelená křivka znázorňuje předpokládané chemické složení světlých dendritů a modrá příčka ukazuje eutektickou koncentraci – předpokládaná struktura tmavých mezidendritických prostor.

Tvrdość této povrchové vrstvy se pohybovala v rozmezí HV536 – HV591. Průměrná tvrdość je HV561. Profil tvrdości ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra materiálu je k vidění v grafu č. 1. Na grafu lze pozorovat lehce zvýšená tvrdość oproti základnímu materiálu v tepelně ovlivněné oblasti. Tvrdość této oblasti byla zde HV211.



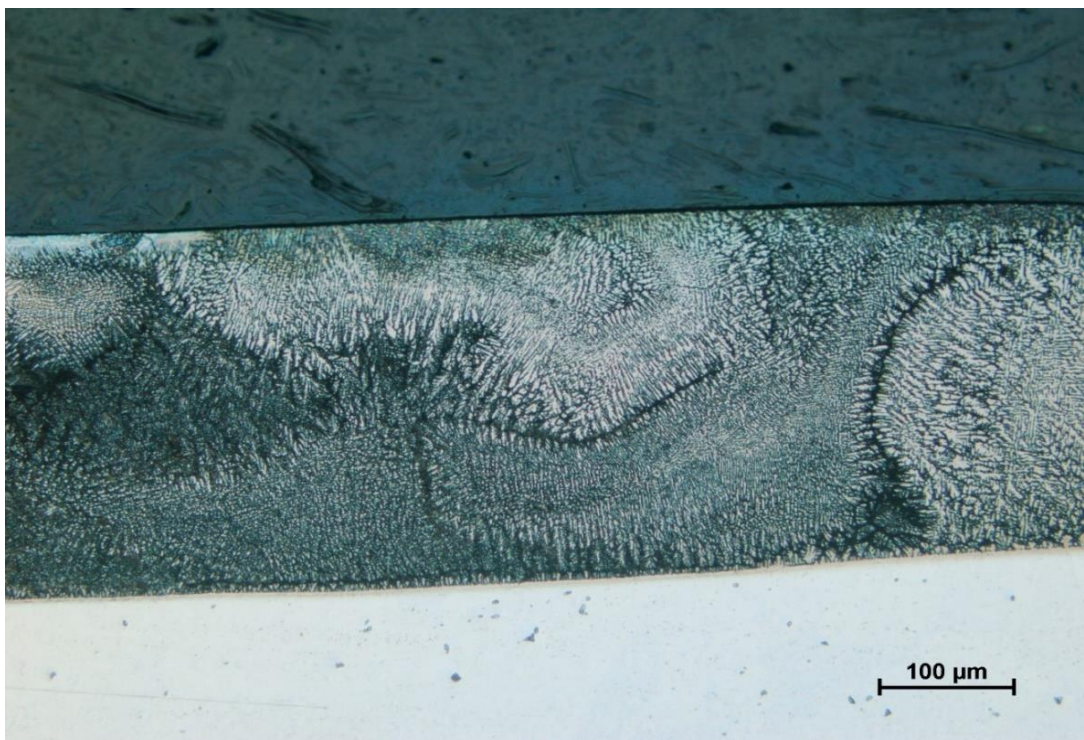
Graf 1: Profil tvrdości vzorku A v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.

## 6.2 Vzorek B

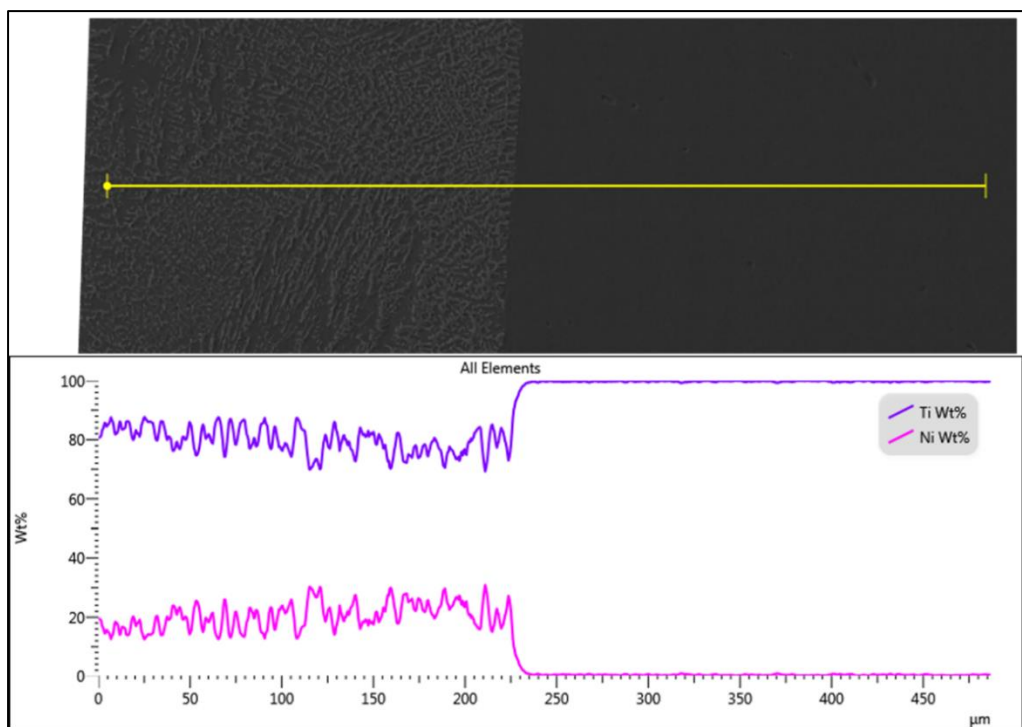
Parametry elektronového paprsku, použité pro tento vzorek, jsou k vidění v tabulce č. 4 v kapitole 5.2.2. Rozdíl oproti paprsku použitého u vzorku A byla velikost rozostření, která zde byla 80 mA.

V prostřední části této povrchové vrstvy byla mikrostruktura podobná jako u vzorku A, a zabírala přibližně 1/3 šířky povrchové vrstvy. Po obou stranách této povrchové vrstvy se ovšem vyskytovala heterogenní struktura, jako ta k vidění na obr. č. 19.

Liniová chemická analýza zjistila průměrné chemické složení u tohoto vzorku na 21,5 hm.% Ni a 78,5 hm.% Ti. Záznam z chemické analýzy tohoto vzorku je na obr. č. 20. Toto chemické složení, a z toho vyplývající strukturní složky, je prakticky totožné se vzorkem A, které je v binárním fázovém diagramu Ti-Ni znázorněno na obr. č. 18.



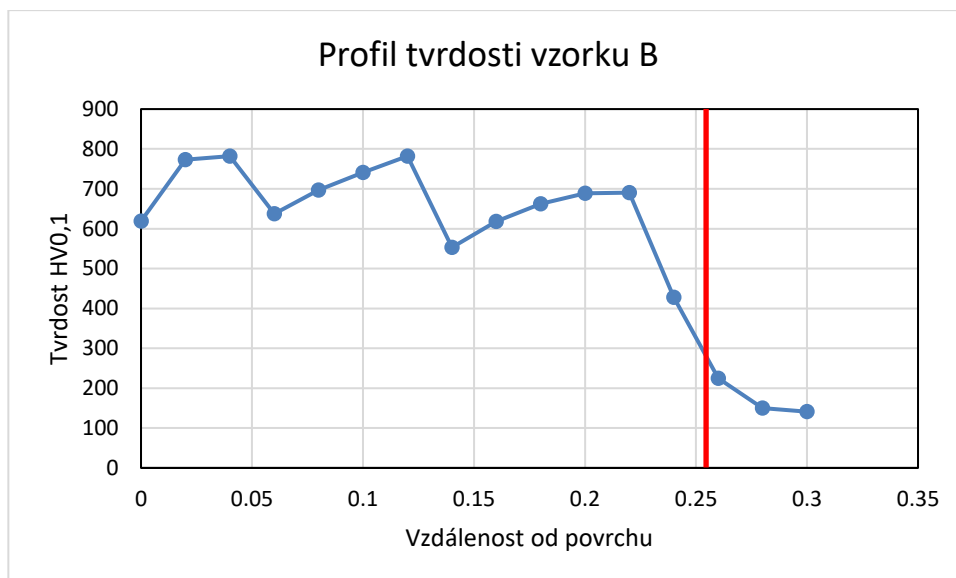
Obr. 19: Heterogenní část mikrostruktury povrchové vrstvy vzorku B. Zvětšení objektivu 20×, leptadlo Kroll I.



Obr. 20: Záznam z chemické analýzy povrchové vrstvy vzorku B.

Tvrдость tohoto vzorku se pohybovala v rozmezí HV538 až HV799, přičemž průměrná tvrďost je HV673. Jak lze vidět na grafu č. 2, tvrďost této povrchové vrstvy je velmi nerovnoměrná. Toto odpovídá vizuální heterogenitě struktury pozorované na světelném mikroskopu. Tvrďost tepelně ovlivněné oblasti byla zde naměřena HV225.





Graf 2: Profil tvrdosti vzorku B ve směru od povrchové vrstvy do základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.

### 6.3 Vzorek C

Vzorek C byl přetaven nejsilnějším elektronovým paprskem, jehož proud byl  $I = 7$  mA. Ostatní parametry jsou podobné s ostatními vzorky a jsou k vidění v tabulce č. 4 v kapitole 5.2.2.

Na obr. č. 21 je vidět značné nahromadění materiálu v prostřední části povrchové vrstvy. Dendrity se na této struktuře zdají být relativně jemné, s rozměry os maximálně do stovky mikrometrů. Struktura se zdá být homogenní. Maximální tloušťka této vrstvy je 500  $\mu\text{m}$ .

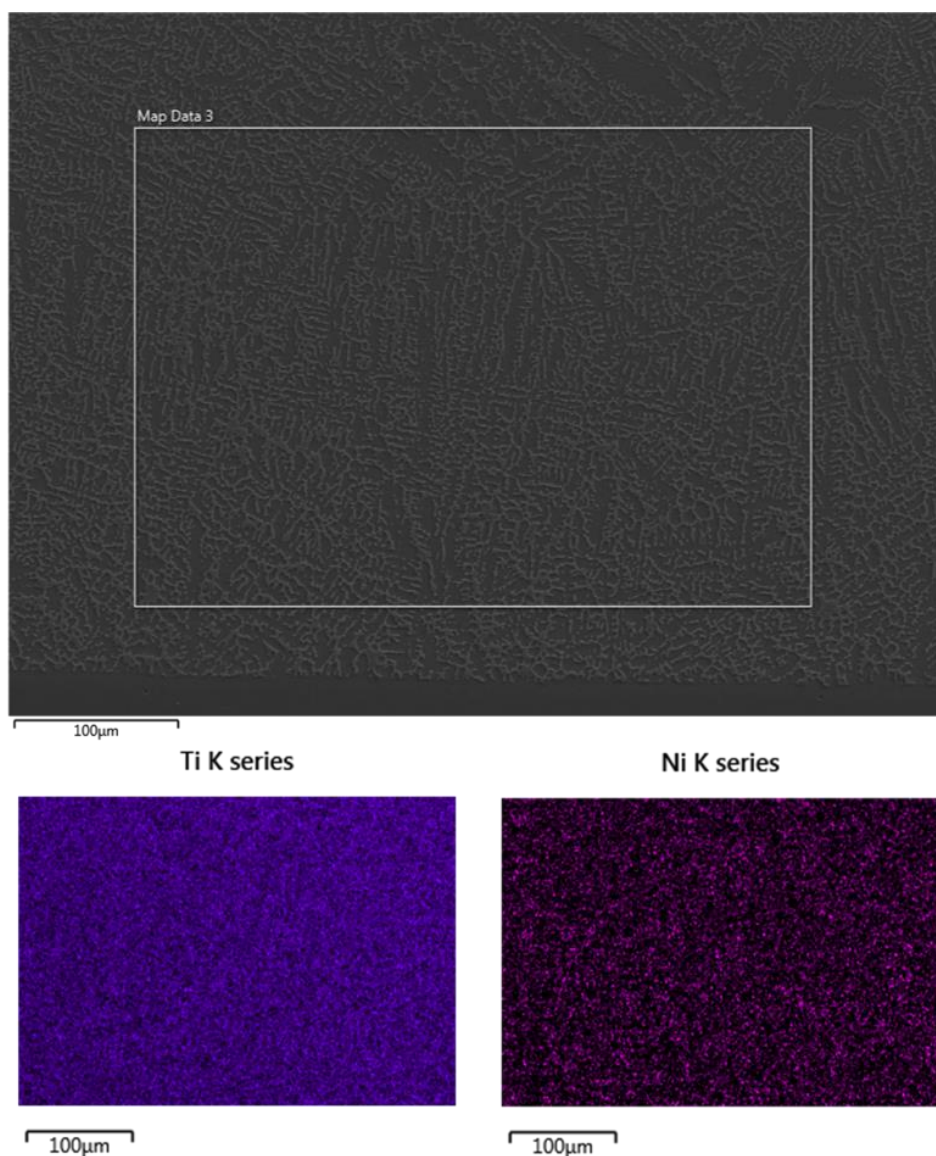


Obr. 21: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku C. Zvětšení objektivu 5 $\times$ , leptadlo Kroll I.

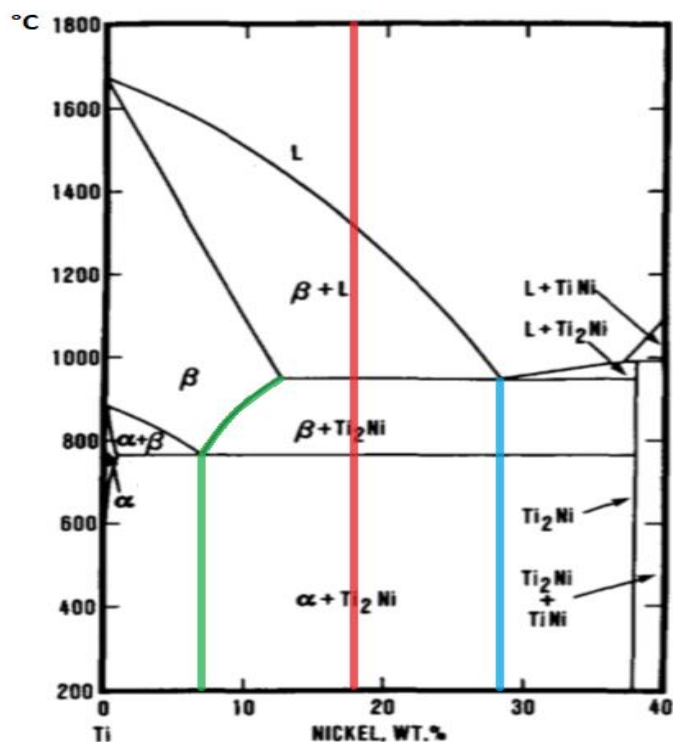
Při analýze chemického složení byly provedeny dvě liniové analýzy ve směru od povrchu do jádra materiálu a také mapa chemického složení. Liniové analýzy zjistily

koncentraci niklu 13,7 a 22,3 hm.% Ni. Průměrná hodnota těchto koncentrací je 18 hm.% Ni, což je prakticky stejná koncentrace jako ta, která byla zjištěna při mapové analýze. Záznam z této analýzy je k vidění na obr. č. 22.

Průměrné koncentrace prvků byly v tomto případě 17,9 hm.% Ni a 82,1 hm.% Ti. Ačkoliv se toto chemické složení liší od předchozích vzorků, po zanesení této koncentrace, resp. rozsahu koncentrací, do fázového diagramu Ti-Ni na obr. č. 23 je zřejmé, že světlé dendrity ve struktuře by opět měly být tvořeny eutektoidní směsí a vyprecipitovanou sekundární fází  $Ti_2Ni$ . Tmavé mezidentritické oblasti by měly být tvořeny transformovaným eutektikem.

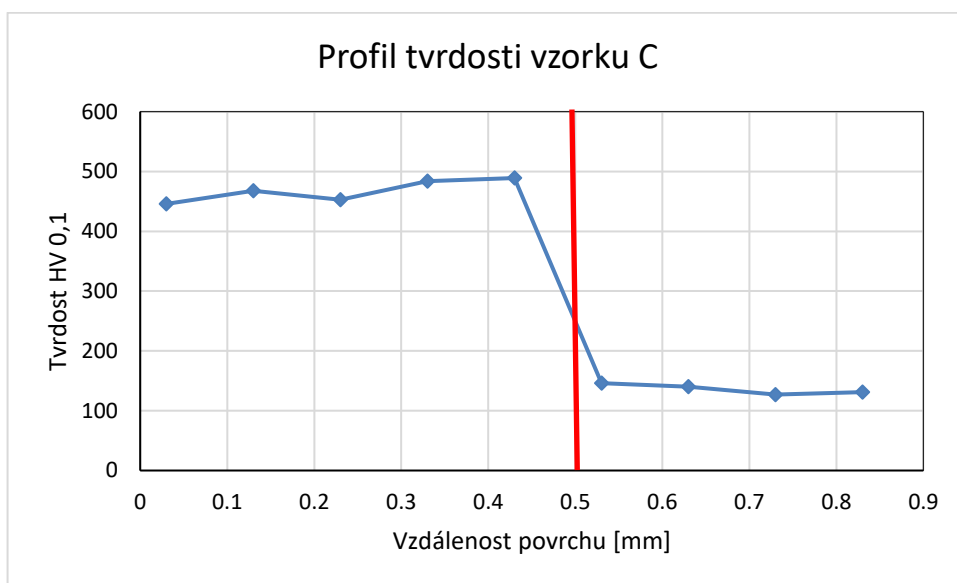


Obr. 22: Záznam z chemické analýzy vzorku C. V tomto případě bylo zjišťováno průměrné chemické složení pomocí mapy. V mapě lze rozpoznat na titan bohaté dendrity a na nikl bohaté mezidentritické prostory.



Obr. 23: Výšeč fázového diagram Ti-Ni [27] s červeně zaznačenou průměrnou koncentrací niklu pro vzorek C. Modrá čára ukazuje předpokládané chemické složení tmavých mezidendritických prostor a zelená křivka značí chemické složení světlých dendritů.

Rozsah tvrdostí u této povrchové vrstvy byl HV432 až HV498, přičemž tvrdost této vrstvy příliš nekolísala. Průměrná tvrdost byla HV487. Tvrdost v tepelně ovlivněné oblasti byla HV140, která byla prakticky totožná s tvrdostí základního materiálu, pohybující se kolem hodnot HV130. Profil měření tvrdosti od povrchu směrem do jádra materiálu je k vidění na grafu č. 3.

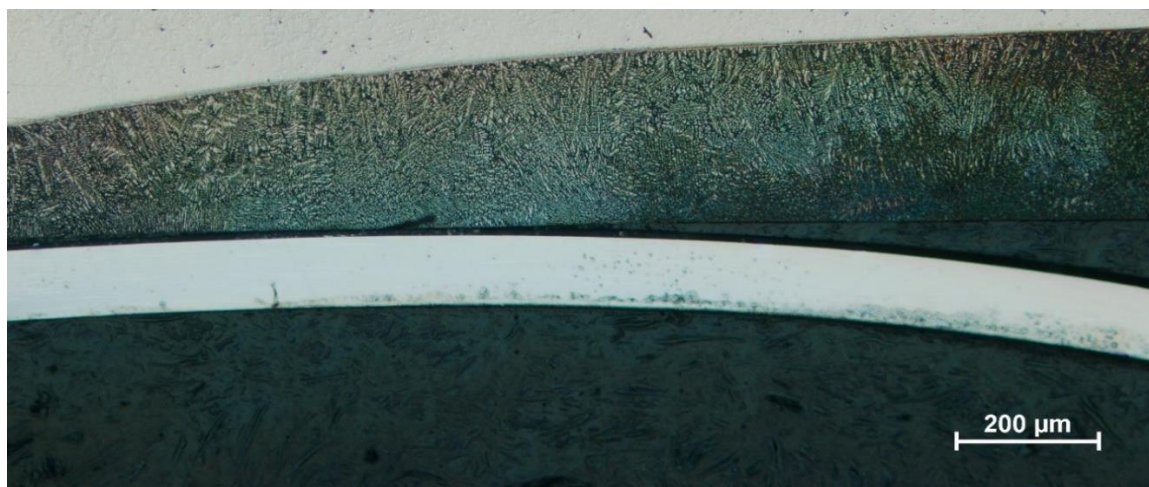


Graf 3: Profil tvrdosti vzorku C ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.

## 6.4 Vzorek D

Vzorek D byl nejprve přetaven se stejnými parametry elektronového paprsku jako vzorek B, tj. proud svazku  $I = 5 \text{ mA}$ , urychlovací napětí  $U = 120 \text{ kV}$ , rychlost posuvu  $v = 15 \text{ mm/s}$  a offset  $80 \text{ mA}$ . Po dvouminutové prodlevě ve vakuové komoře byl tento vzorek opakovaně přetaven svazkem s proudem  $I = 4 \text{ mA}$ , tj. o  $1 \text{ mA}$  nižším v porovnání s prvním svazkem.

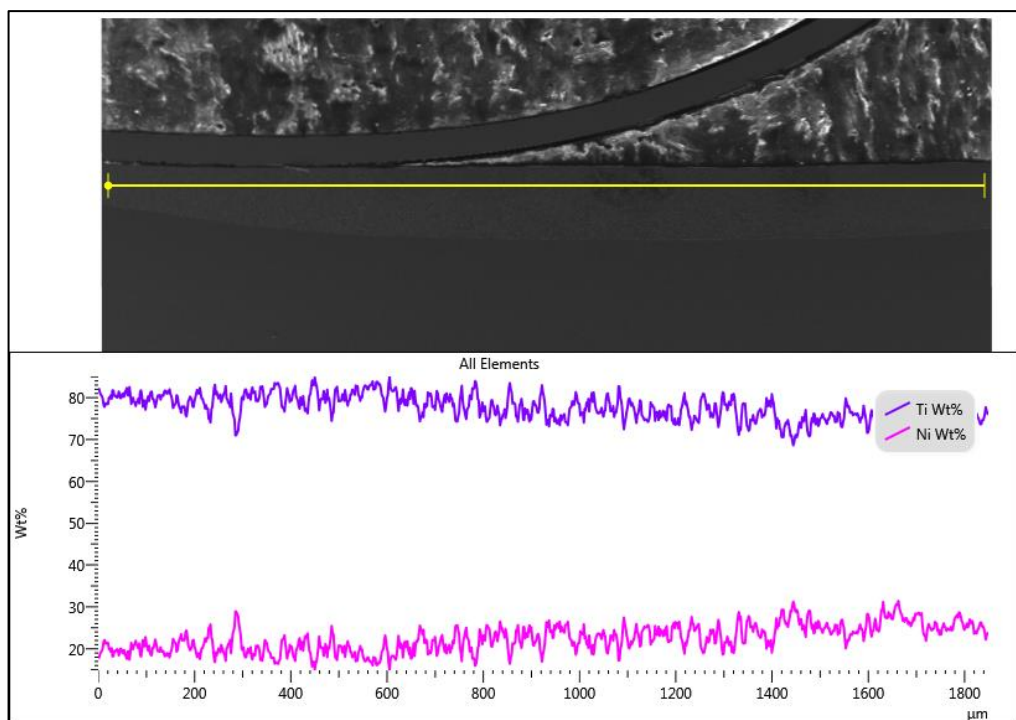
U mikrostruktury povrchové vrstvy, viditelné na obr. č. 24, je pozorovatelná světlá dendritická struktura s tmavými mezidentritickými prostory. Na rozhraní přetavená vrstva – základní materiál jsou dendrity hrubší než dendrity blíže povrchu přetavené vrstvy. Z hlediska vzhladu dendritů se struktura zdá být relativně homogenní v celé šířce povrchové vrstvy.



Obr. 24: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku D. Zvětšení objektivu  $10\times$ , leptadlo Kroll I.

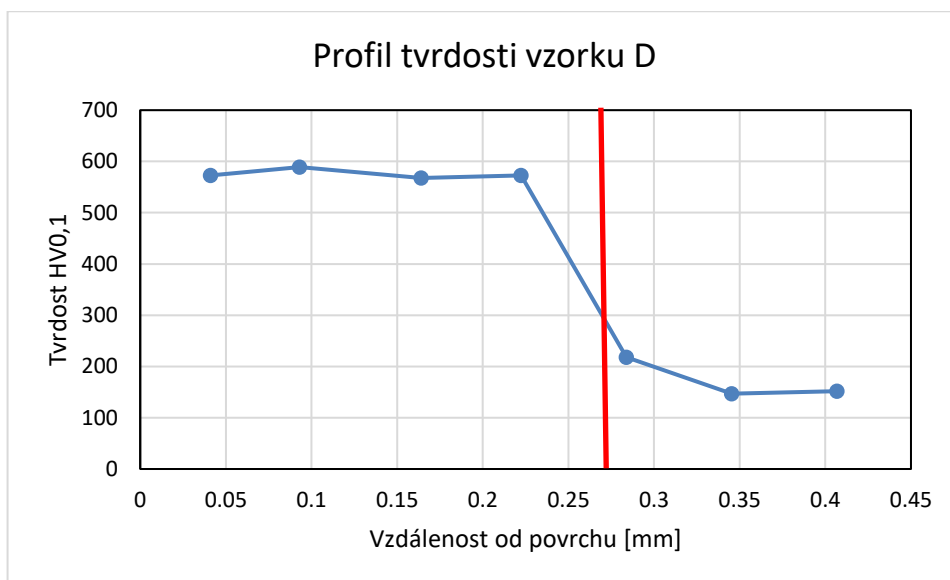
Průměrné chemické složení této povrchové vrstvy bylo  $22 \text{ hm.\% Ni}$  a  $78 \text{ hm.\% Ti}$ . Toto složení je prakticky totožné se vzorkem A, kde je také toto chemické složení znázorněno v binárním fázovém diagramu Ti-Ni na obr. č. 18. Záznam z analýzy chemického složení je k vidění na obr. č. 25. Na obrázku je viditelný poměrně značný nárůst koncentrace niklu směrem k pravému okraji povrchové vrstvy. Toto je pozorovatelné dokonce i při vizuálním sledování mikrostruktury, jelikož struktura s vyšším procentem niklu se podstatně rychleji naleptává.





Obr. 25: Záznam z chemického složení vzorku D. Ve směru z leva doprava je viditelný nárůst koncentrace niklu v povrchové vrstvě.

Průměrná tvrdost této přetavené vrstvy byla HV576, přičemž byl viditelný typický pokles tvrdosti při přechodu do tepelně ovlivněné oblasti a následně do základního materiálu. Tvrdost tepelně ovlivněné oblasti byla zde naměřena HV216. Průběh tvrdosti je znázorněn v grafu č. 4.

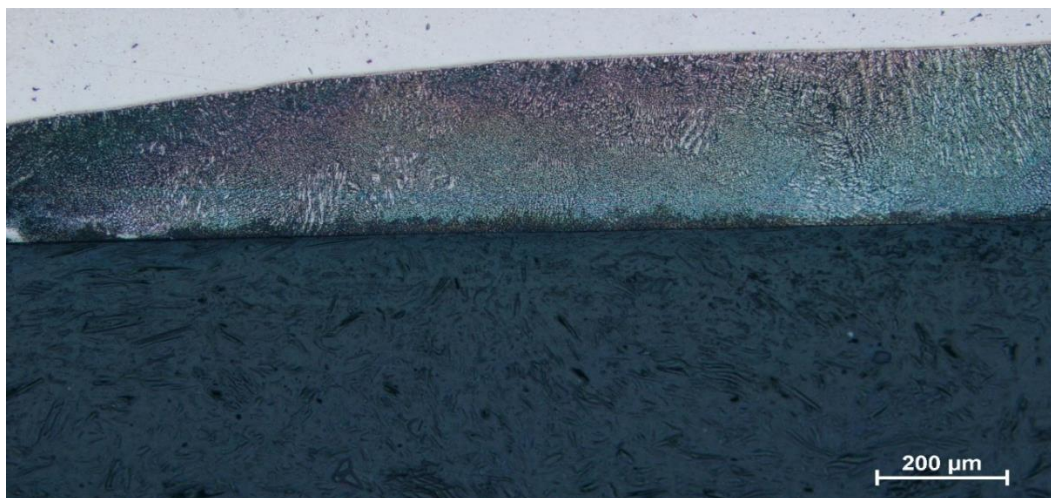


Graf 4: Profil tvrdosti vzorku D ve směru od povrchové vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.

## 6.5 Vzorek E

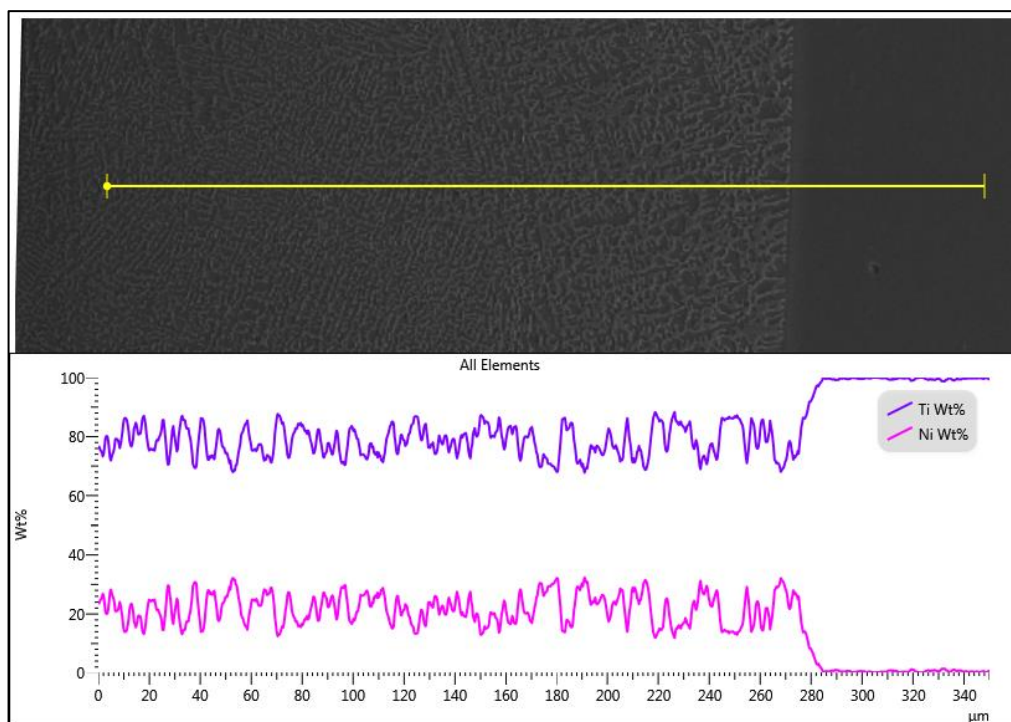
Tento vzorek byl dvakrát přetaven se stejnými parametry elektronového paprsku jako vzorek B, tj.  $I = 5 \text{ mA}$ ,  $U = 120 \text{ kV}$ ,  $v = 15 \text{ mm/s}$  a offset  $80 \text{ mA}$ . Mezi první a druhou přetavbou byla dvouminutová prodleva, kdy byl vzorek ponechán v pracovní komoře.

Mikrostruktura tohoto vzorku je k vidění na obr. č. 26. Je na ní patrná jemná dendritická struktura se světlou dendritickou a tmavou mezidentritickou strukturní složkou. Struktura se jeví být homogenní téměř po celé šířce povrchové vrstvy. Heterogenní struktura byla pozorována pouze na okrajích povrchové vrstvy, které nebyly dostatečně promíchané. Tloušťka povrchové vrstvy je  $307 \text{ }\mu\text{m}$ .



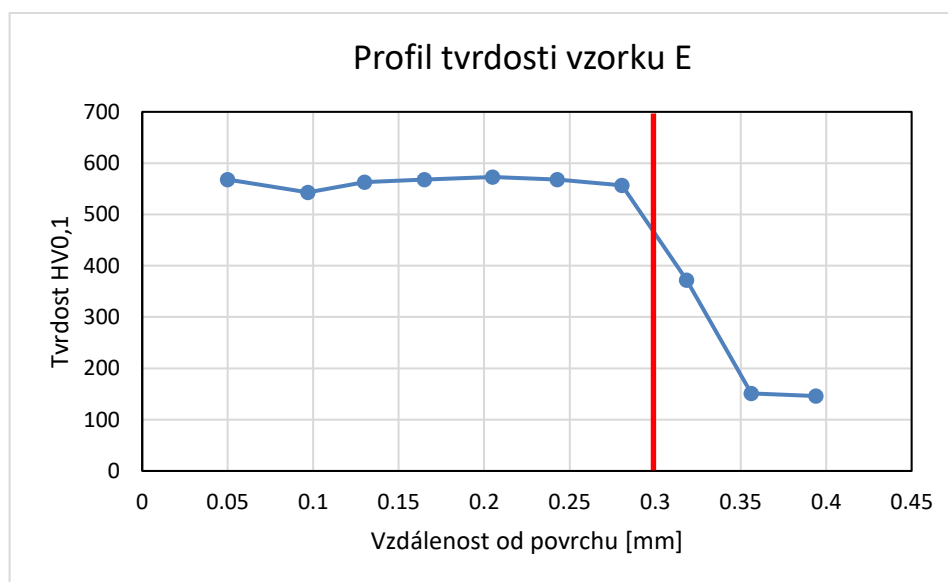
Obr. 26: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku E. Zvětšení objektivu  $10\times$ , leptadlo Kroll I.

Liniová analýza chemického složení zjistila průměrnou koncentraci niklu přibližně  $22 \text{ hm.\% Ni}$ . Tato koncentrace niklu se vyskytuje také u předchozích vzorků a její zanesení do fázového diagramu je k vidění u vzorku A na obr. č. 18. Struktura by se tedy měla skládat z eutektoidní směsi, transformované eutektické směsi a sekundární intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Záznam z analýzy chemického složení je k vidění na obr. č. 27.



Obr. 27: Záznam z chemického složení povrchové vrstvy vzorku E, které se v tomto případě pohybovalo kolem 22 hm.% niklu.

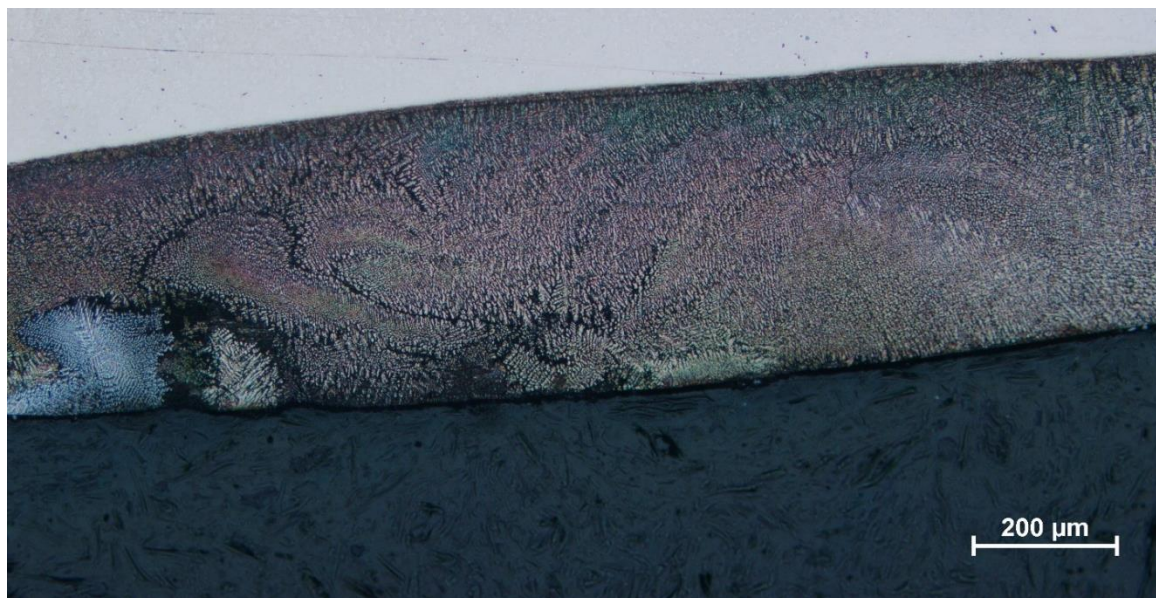
Průměrná tvrdost tohoto vzorku byla HV567. Jak je viditelné v grafu č. 5, tvrdost této povrchové vrstvy je relativně rovnoměrná. V grafu je také viditelný typický pokles tvrdosti v tepelně ovlivněné oblasti (HV372) a následujícím jádře substrátu.



Graf 5: Profil tvrdosti vzorku E ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.

## 6.6 Vzorek F

Vzorek byl nejprve přetaven elektronovým paprskem s parametry vzorku B a poté byl po dvouminutové pauze, během které zůstal v pracovní komoře, opakovaně přetaven elektronovým paprskem s proudem  $I = 6 \text{ mA}$ , urychlovacím napětím  $U = 120 \text{ kV}$ , rychlosti posuvu paprsku po vzorku  $v = 15 \text{ mm/s}$  a rozostřením  $80 \text{ mA}$ . Fotografie mikrostruktury je k vidění na obr. č. 28.

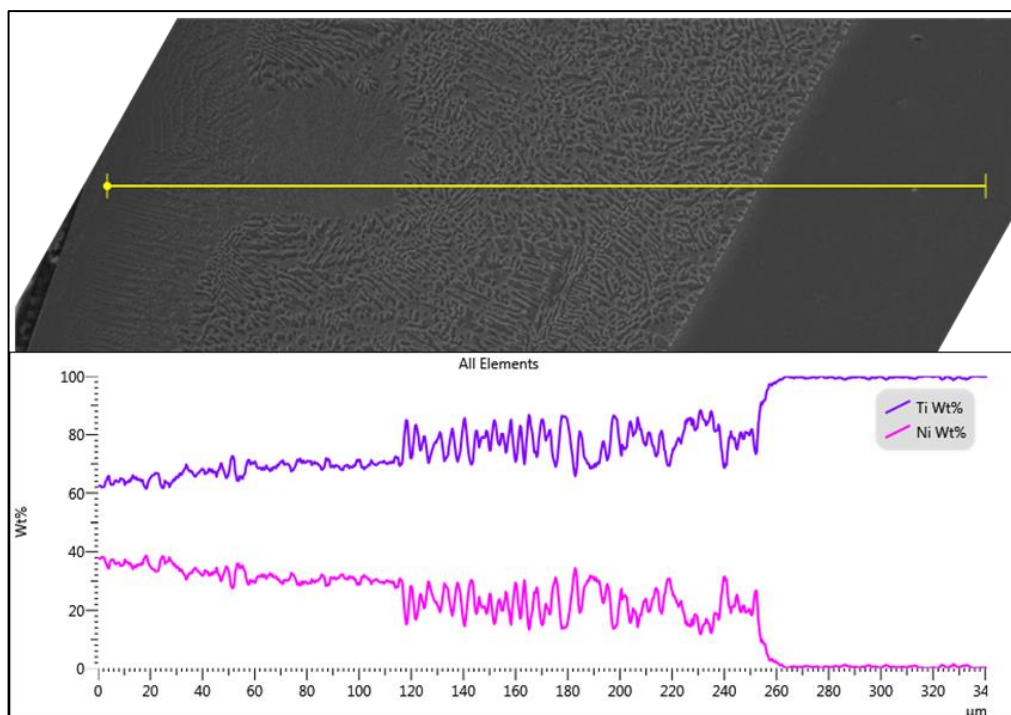


Obr. 28: Heterogenní část mikrostruktury vzorku F. Zvětšení objektivu  $10\times$ , leptadlo Kroll I.

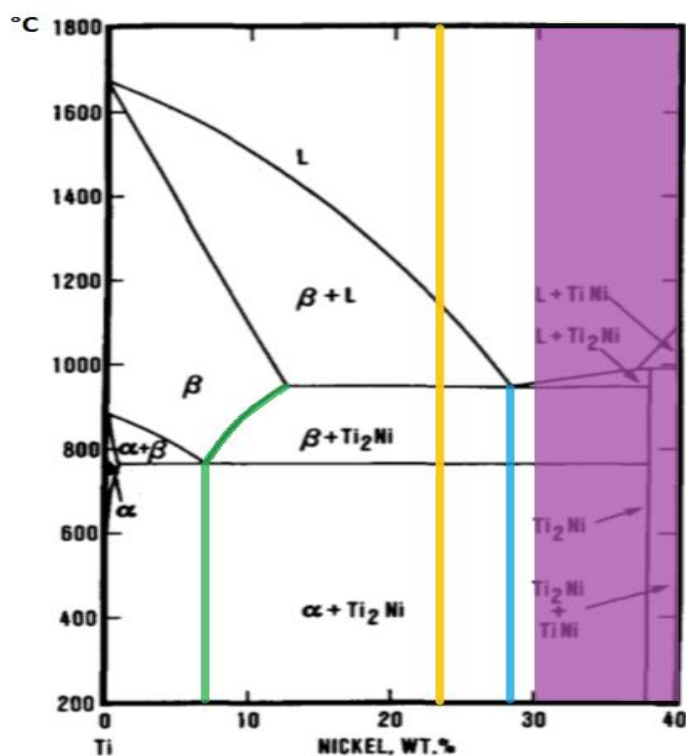
Struktura vykazovala značnou heterogenitu. Přibližně 70% povrchové vrstvy měla podobnou homogenní dendritickou strukturu, jaká byla pozorována na předchozích vzorcích. Zbýlých cca 30% struktury obsahovalo nepravidelně tvarované světlé dendrity a jasně bílé fáze, obě viditelné v levé polovině obrázku č. 28. Tloušťka této vrstvy je  $415 \mu\text{m}$ .

Chemické složení bylo této povrchové vrstvy bylo měřeno v heterogenní oblasti a bylo zjištěno, že v části vrstvy bližší substrátu se standardní dendritickou mikrostrukturou se průměrné chemické složení pohybuje okolo 24 hm.% Ni. Záznam z této chemické analýzy je na obr. č. 29. Podle fázového diagramu Ti-Ni na obr. č. 30 je tedy dendritická struktura tvořená eutektoidní směsí  $\alpha$ -tuhého roztoku niklu v titanu a (eutektoidní a sekundární)  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a tmavé mezidentritické prostory jsou vyplněny transformovaným eutektikem. Homogenní oblast, která svým charakterem spíše navazuje na hmotu dendritů, vykazovala měnící se chemické složení v rozmezí od 30 do 40 hm.% Ni. Tato oblast by tedy měla být tvořená eutektikem a primárním intermetalikem  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (v koncentracích do 38 hm.% Ni) a směsí fází  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a  $\text{TiNi}$  (v koncentracích 38 – 40 hm.% Ni).





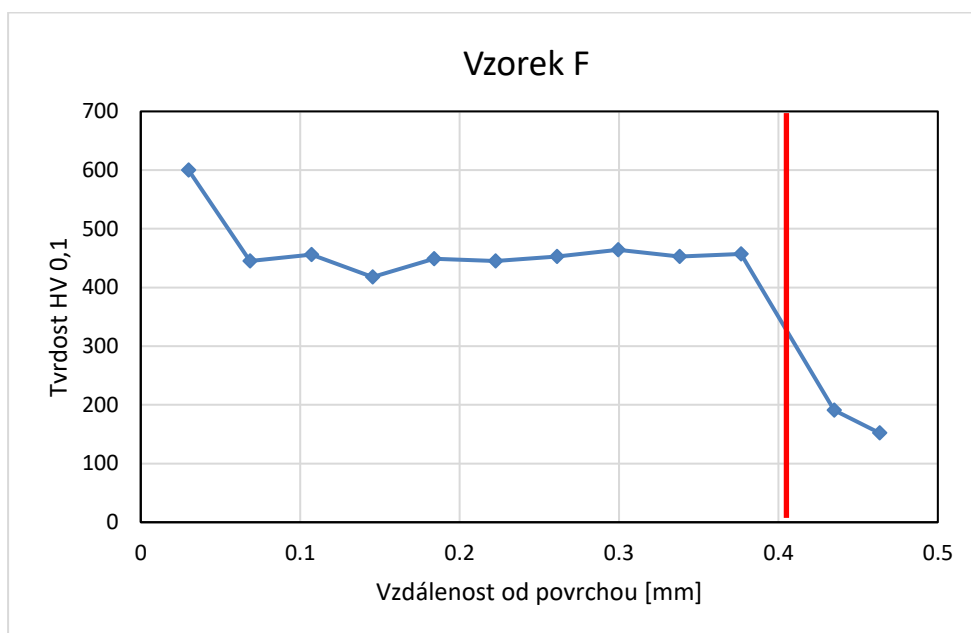
Obr. 29: Záznam z chemické analýzy vzorku F.



Obr. 30: Výšeč z fázového diagramu Ti-Ni. [27] Žlutou čarou je vyznačena průměrná koncentrace dendritické struktury. Modrá a zelená čára, resp. křivka, pak znázorňují chemické složení jednotlivých strukturních složek. Fialově zvýrazněná oblast značí rozmezí koncentrací oblasti navazující na hmotu dendritů.

Průměrná tvrdost tohoto vzorku byla HV464. Profil tvrdosti směrem od povrchu do jádra základního materiálu je zobrazen v grafu č. 6. Poblíž okraje povrchové vrstvy je viditelná odchylka od tvrdosti ve zbytku přetavené vrstvy, která má jinak relativně rovnoměrnou tvrdost.

Tvrdość tepelně ovlivněné oblasti byla zde pouze HV191, což je minimální nárůst oproti tvrdości základního materiálu (HV130).



Graf 6: Profil tvrdości vzorku F ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je zaznačen přechod mezi přetavenou vrstvou a tepelně ovlivněnou oblastí.

## 7 Diskuze

Shrnutí všech výsledků jednotlivých experimentů je k dispozici v tabulce č. 5. U všech vzorků bylo pozorováno podobné průměrné chemické složení, které se pohybovalo v rozmezí 18 – 24 hm.% Ni. To souvisí s podobnými výkony elektronového paprsku, které byly použity pro přetavbu povrchové vrstvy těchto vzorků. Toto mělo za následek velmi podobné množství energie vnesené do místa přetavby a tedy podobné množství vzniklé taveniny titanu, která se mohla promíchat s roztaveným niklem na povrchu (kterého bylo k dispozici vždy podobné množství). Všechny vzorky se tedy svou průměrnou koncentrací pohybovaly v oblasti tvorby primárního  $\beta$ -tuhého roztoku niklu v titanu a eutektické směsi  $\beta$  fáze a  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , načež jsou tyto složky při ochlazení na pokojovou teplotu transformovány na eutektoidní směs ( $\alpha$  tuhý roztok niklu v titanu +  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ), vyprecipitovanou sekundární fází  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a transformované eutektikum (eutektický  $\alpha$  tuhý roztok niklu v titanu +  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ).

Tabulka 5: Shrnutí parametrů elektronového paprsku a výsledků experimentů na povrchových vrstvách.

Vzorek	A	B	C	D	E	F
I [mA]	5	5	7	5 + 4	5 + 5	5 + 6
v [mm/s]	15	15	15	15	15	15
Offset [mA]	40	80	80	80	80	80
U [kV]	120	120	120	120	120	120
Hloubka protavení [ $\mu\text{m}$ ]	349	271	500	288	307	415
Šířka protavení [ $\mu\text{m}$ ]	5398	5121	5636	5063	5322	5609
Homogenita struktury; 1 = nejlepší	4 – nedobrá	6 – nejhorší	2 – dobrá	3 – méně dobrá	1 – velmi dobrá	5 – špatná
Průměrné chemické složení [hm.%]	22% Ni, 78% Ti	21,5% Ni, 78,5% Ti	18% Ni, 82% Ti	22% Ni, 78% Ti	22,2%Ni, 77,8% Ti	24% Ni, 76% Ti
Hlavní strukturní složky	Eutektoidní směs a transformované eutektikum, obě tvořené tuhým roztokem niklu v $\alpha$ titanu a intermetalickou fází $\text{Ti}_2\text{Ni}$					
Chemická homogenita; 1 = nejlepší	2 – dobrá	2 – dobrá	3 – méně dobrá	3 – méně dobrá	1 – velmi dobrá	4 – nedobrá
Průměrná tvrdost HV0,1; směrodatná odchylka $\sigma$	561; $\sigma = 28$	673; $\sigma = 79$	487; $\sigma = 27$	576; $\sigma = 9$	567; $\sigma = 25$	464; $\sigma = 49$

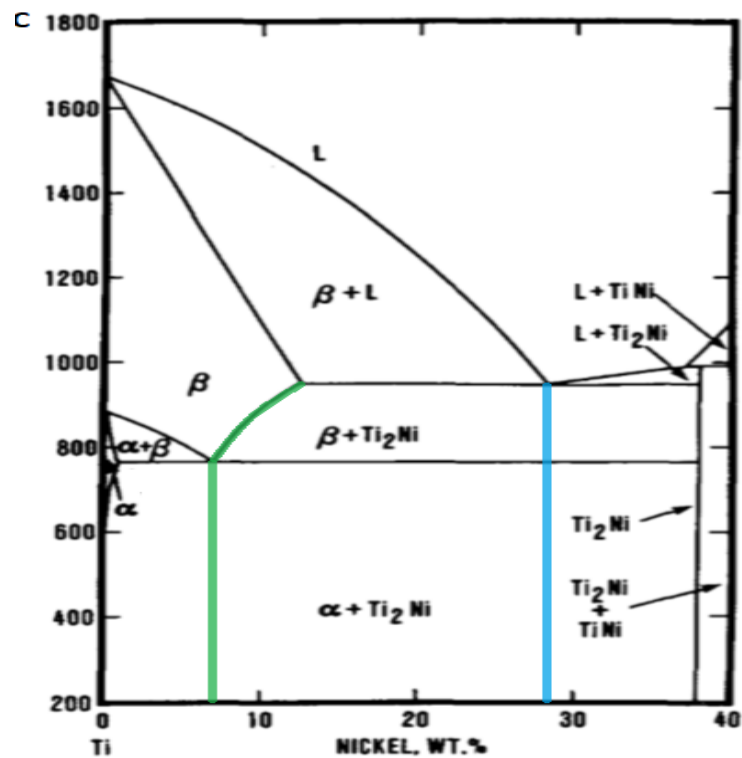
Na vzorcích A, B, C, D a F byla provedena analýza chemického složení jednotlivých strukturních složek, jejíž výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 6. Na koncentracích niklu v jednotlivých místech analýzy lze pozorovat 2 skupiny koncentrací. První skupina, v tabulce označena bílými řádky, se pohybuje v rozmezí 24,0 až 32,0 hm.% Ni. Druhá skupina, označená šedými řádky, se pohybuje v rozmezí 10,9 až 16,8 hm.% Ni.

Tabulka 6: Chemické složení strukturních složek.

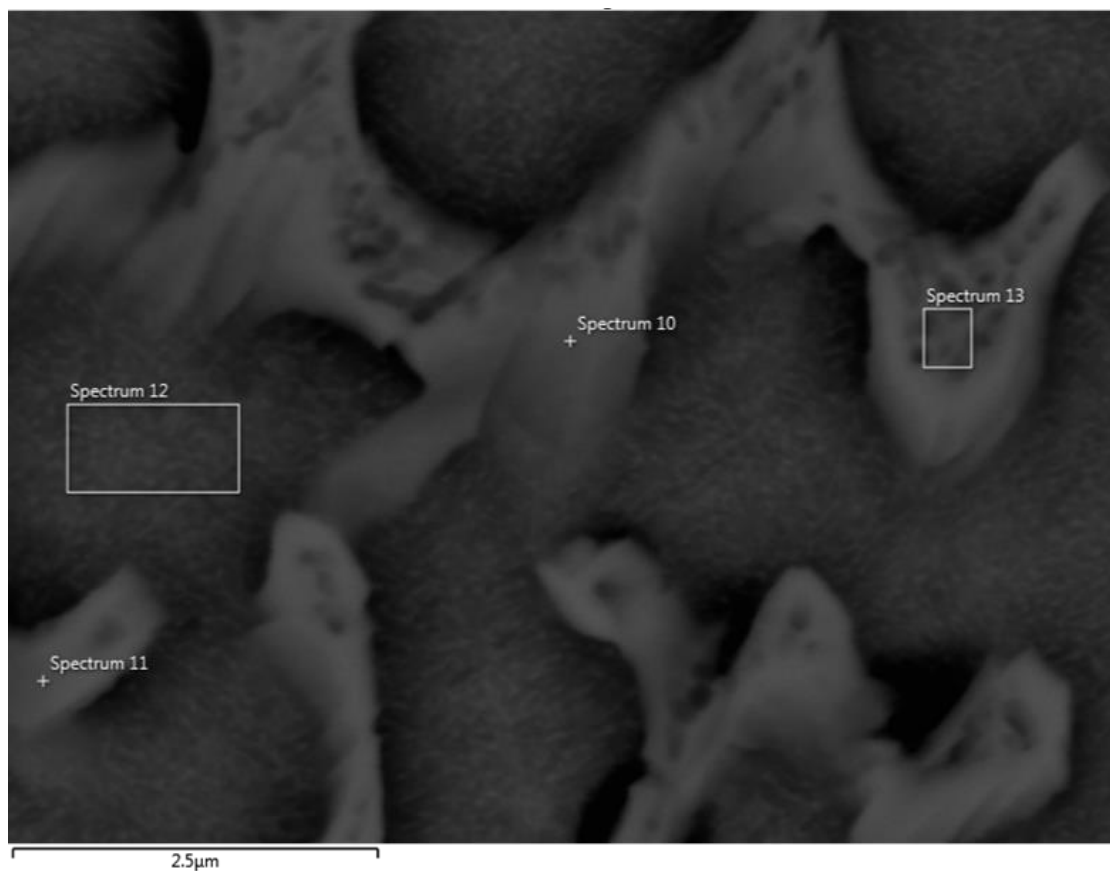
Vzorek	Místo analýzy	Struktura	hm.% Ti	hm. %Ni
A	Spectrum 10	eutektická	71,6	28,4
	Spectrum 11	eutektická	73,9	26,1
	Spectrum 12	eutektoidní	83,2	16,8
	Spectrum 13	eutektická	73,9	26,1
B	Spectrum 14	eutektoidní	83,4	16,6
	Spectrum 15	eutektická	70,5	29,5
C	Spectrum 21	eutektoidní	88,1	11,9
	Spectrum 22	eutektoidní	89,1	10,9
	Spectrum 23	eutektická	73,6	26,4
	Spectrum 24	eutektická	71,8	28,2
D	Spectrum 25	eutektoidní	84,2	15,8
	Spectrum 26	eutektická	72,6	27,4
	Spectrum 27	eutektická	76,0	24,0
	Spectrum 28	eutektická	73,3	26,7
	Spectrum 29	eutektická	70,6	29,4
F	Spectrum 31	eutektoidní	85,4	14,6
	Spectrum 32	eutektická	69,2	30,8
	Spectrum 33	eutektická	68,0	32,0

Při pohledu na fázový diagram Ti-Ni na obr. č. 31 se tyto koncentrace blíží eutektické koncentraci, tj. přibližně 28 hm.% Ni, (bílá skupina) a maximální rozpostnosti niklu v  $\beta$  titanu, tj. přibližně 12 hm.% Ni (šedá skupina), přičemž  $\beta$  tuhý roztok niklu v titanu, poté co se z něj proeutektoidními reakcemi vyloučí  $Ti_2Ni$  (případně tuhý roztok  $\alpha$ ), se pod teplotou 765°C rozpadá na eutektoid. Odchylka od těchto rovnovážných koncentrací mohla být způsobena vlivem velmi rychlého ochlazování vzorků nebo také příliš malou plochou, z níž byla koncentrace měřena, jak lze vidět na obr. č. 32 z analýzy vzorku A.



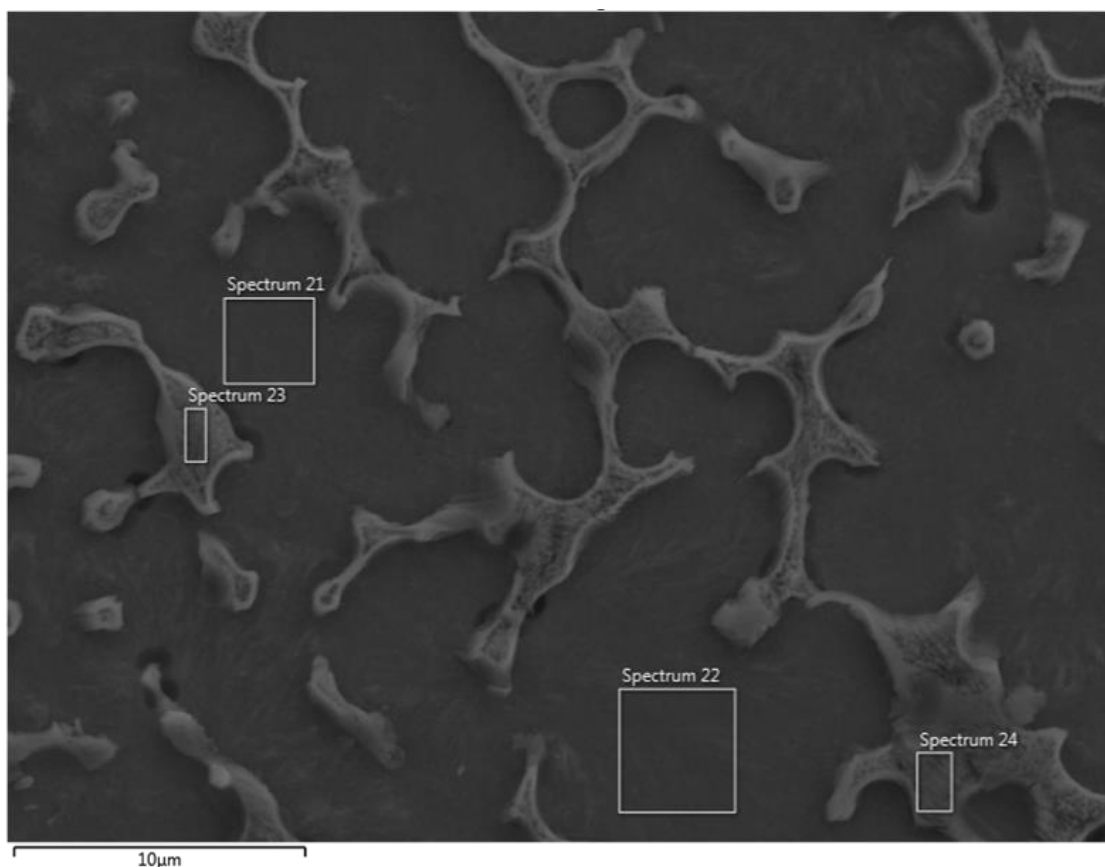


Obr. 31: Výseč z binárního fázového diagramu Ti-Ni. [27] Zelená křivka znázorňuje chemické složení  $\beta$  fáze (a z ní vznikající eutektoidní směsi) za rovnovážných podmínek ochlazování. Modrá čára ukazuje chemickou koncentraci eutektika, resp. transformovaného eutektika.



Obr. 32: Místa měření chemického složení jednotlivých strukturních složek ve vzorku A.

Ačkoliv software elektronového mikroskopu dovolí změřit chemické složení i ve velmi malé ploše (resp. bodu), z fyzikálních důvodů pochází signál detekovaného charakteristického rentgenového záření z objemu materiálu s typickým rozměrem 1  $\mu\text{m}$ . To má za následek, že při analyzování konkrétního místa může dojít ke zkreslení výsledků měření také chemickým složením blízkého okolí. Například, i když byla pro změření vybrána plocha obsahující pouze tmavou eutektoidní strukturu, část rentgenového záření, detekovaného pomocí EDS, bylo vyžářeno také z vedlejší eutektické struktury s podstatně vyšší koncentrací niklu. Toto tedy může být jeden z důvodů, proč je měřená koncentrace niklu v eutektoidní struktuře o pár procent vyšší než předpovídá fázový diagram Ti-Ni. Stejný případ s opačným účinkem může také nastat v případě měření chemického složení eutektické struktury, kde vedlejší eutektoidní složka snižovala naměřenou koncentraci niklu. Tuto teorii potvrzuje analýza vzorku C, k vidění na obr. č. 33. U tohoto vzorku bylo chemické složení eutektoidní strukturní složky bráno z mnohem větší plochy než u ostatních vzorků a tomu odpovídá její chemické složení mnohem bližší maximální rozpustnosti niklu v  $\beta$  titanu (spectrum 21 má 11,9 hm.% Ni a spectrum 22 dokonce pouze 10,9 hm.% Ni).



Obr. 33: Místa měření chemického složení jednotlivých strukturních složek ve vzorku C.

Při měření byla ovšem také zaznamenána v několika případech o několik procent vyšší koncentrace niklu než je předpokládaná koncentrace eutektické struktury. Toto by mohlo být vysvětleno precipitací sekundární fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  z  $\beta$  tuhého roztoku niklu v titanu. Velmi pravděpodobně je k vidění na obr. č. 33 jako světlá hranice eutektické struktury. Tato fáze má sice chemické složení 38 hm.% Ni, což je o několik procent více než jakákoli změřená koncentrace niklu v tabulce č. 6, nicméně nastává zde stejná situace, jako u ostatních měření

chemického složení malých ploch. Bylo-li měření zaměřeno na tuto fázi, detektor EDS opět přijímal záření i z blízkého okolí této fáze, které bylo tvořeno strukturou o nižší koncentraci niklu, než kterou má fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

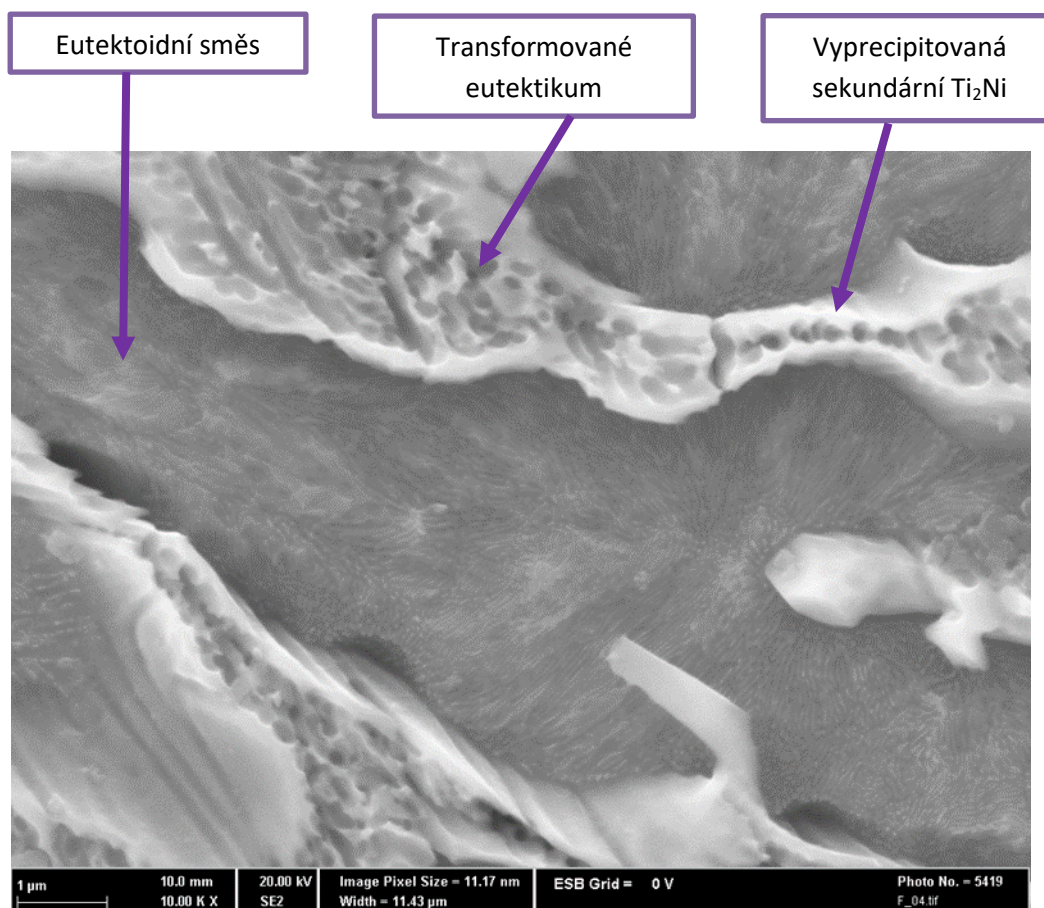
Za povšimnutí stojí, že v této práci byla několikrát zmíněná eutektoidní strukturní směs, přičemž se ve spojení s ní vždy zmiňovala koncentrace, která spíše přísluší maximální rozpustnosti niklu v  $\beta$  titanu. Chemické složení eutektoidní směsi by přitom mělo být za pokojové teploty přibližně 7 hm.% Ni, nikoliv 11-16 hm.% Ni, jak bylo změřeno při chemické analýze této struktury.

První otázkou zde může být, zdali se vůbec jedná o eutektoidní strukturu, má-li tak vysokou koncentraci niklu. Tuto otázku je možno rozhodnout při dostatečně velkém zvětšení v elektronovém mikroskopu. Detail eutektoidní směsi je k vidění na obrázcích č. 34 a 35. Na obrázcích je v tmavší oblasti pozorovatelná velmi jemná lamelární struktura s bílou fází, která je pravděpodobně eutektoidní  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Velmi podobnou eutektoidní strukturu pozoroval Krishnamurthy v rychle ochlazené slitině Ti-7,5Ni. [27] Tato struktura je k vidění na obr. č. 36.

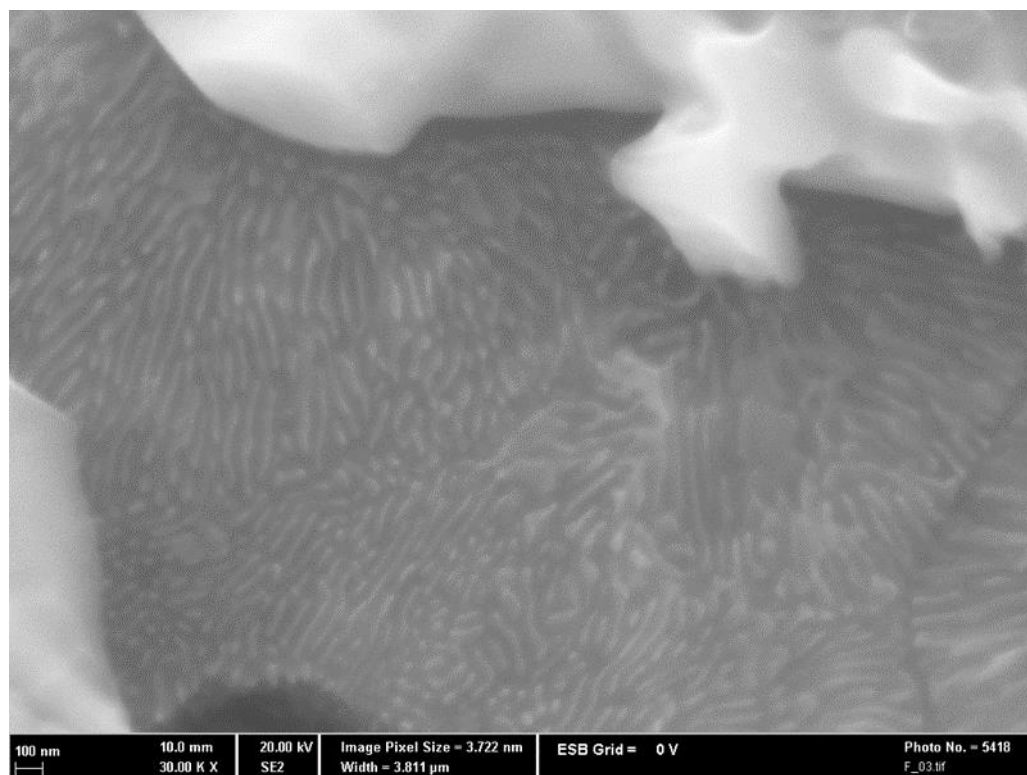
Druhou otázkou tedy je, proč je u eutektoidní struktury měřeno tak velké procento niklu. Ta byla částečně zodpovězená již dříve v této diskuzi, kdy byla zmíněna omezená schopnost elektronového mikroskopu měřit chemické složení z příliš malých ploch. Tím však bylo pouze vysvětleno, z jakého důvodu byla naměřená vyšší koncentrace, než je maximální rozpustnost niklu v  $\beta$  titanu. Bude-li se tedy počítat s tím, že chemická koncentrace eutektoidní struktury odpovídá maximální rozpustnosti niklu v  $\beta$  titanu, jako příčina odchylky od eutektoidní koncentrace se potom jeví přesycení této struktury niklem.

Pravděpodobně tak došlo k situaci, kdy se během ochlazování nestihla z  $\beta$  tuhého roztoku niklu v titanu vyprecipitovat sekundární fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  v potřebném množství tak, aby koncentrace niklu klesla až na úroveň 7 hm.% Ni. Přebytný nikl tedy před eutektoidním rozpadem  $\beta$  fáze zůstal rozpuštěn v  $\beta$  titanu a následně se vyloučil v mírně zvýšeném počtu částic  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

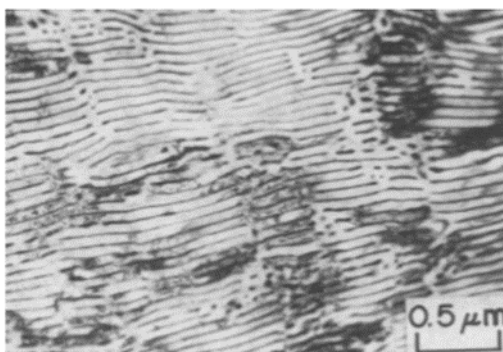
Paralelu k celému chování proeutektoidních a eutektoidních reakcí v systému Ti-Ni lze spatřit v metastabilním systému Fe-Fe<sub>3</sub>C, kde dochází k precipitaci sekundárního cementitu a ke vzniku perlitu. Je ovšem nutno zdůraznit zásadní rozdíl spočívající ve faktu, že tuhý roztok niklu v  $\beta$  titanu je substituční a difuze probíhá v substitučních tuhých roztocích podstatně pomaleji než v intersticiálních tuhých roztocích. Takže zatímco ochlazování ve vakuu by bylo u nadeutektoidní oceli (příklad intersticiálního tuhého roztoku) dostatečně pomalé pro vyprecipitování sekundárního cementitu, v případě systému Ti-Ni by bylo potřeba ochlazovat podstatně pomaleji (v peci), aby se sekundární  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  stihla vyprecipitovat v takovém množství, aby obsah niklu v  $\beta$  titanu poklesl na rovnovážnou eutektoidní koncentraci. Jak je patrné z obr. č. 33, difuzní dráha pro nikl při tvorbě sekundárního  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  je v jednotkách mikrometrů, má-li nová fáze vznikat na rozhraní eutektikum/ $\beta$  dendrit, jak je zde pozorováno. Naproti tomu na obr. č. 35 je patrné, že difuzní dráha pro nikl (který tvoří fázi  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) je v eutektoidní směsi pouze nízké desítky nanometrů.



Obr. 34: Detailní záběr mikrostruktury povrchové vrstvy, v tomto případě konkrétně vzorku F.



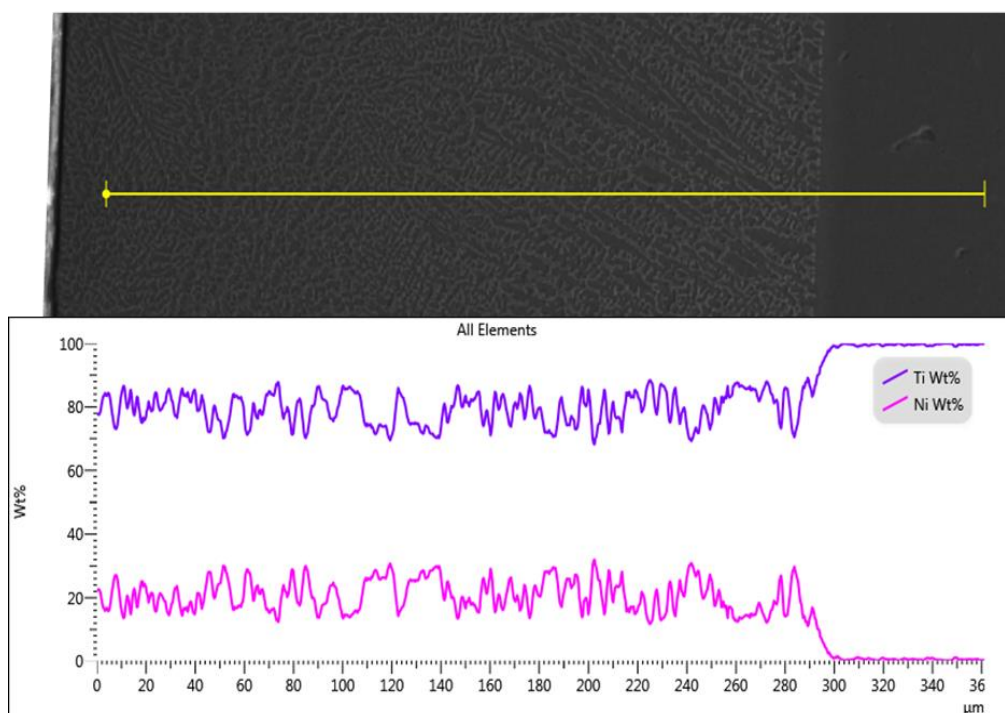
Obr 35: Detailní záběr jemné eutektoidní struktury.



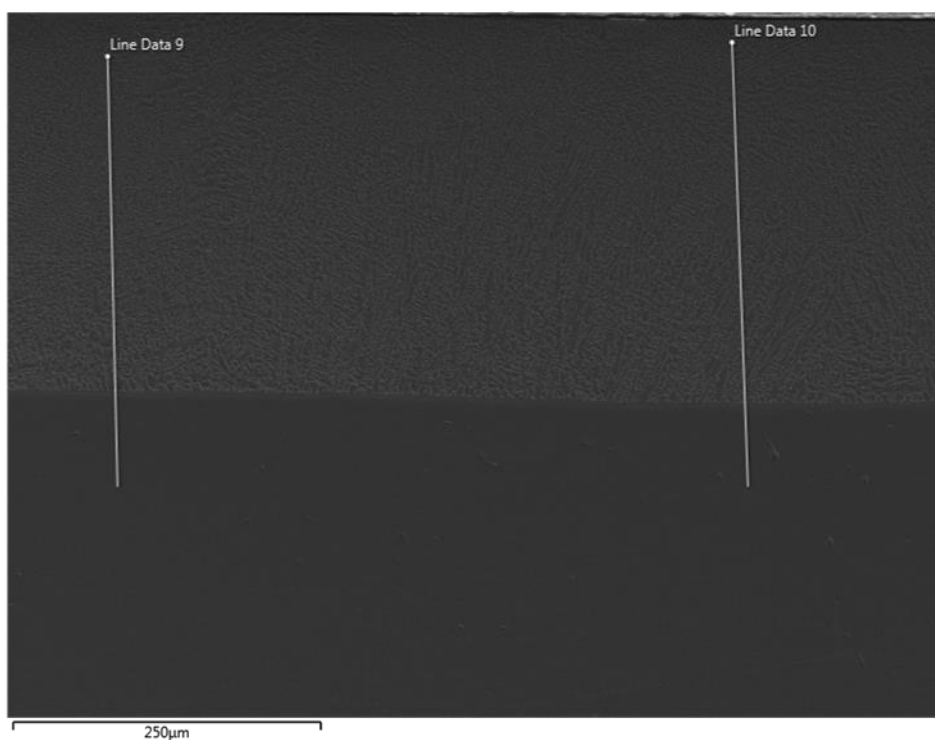
Obr. 36: Lamelární eutektoidní struktura pozorována na slitině Ti-7,5Ni. [27]

Na průměrném chemickém složení povrchové vrstvy lze pozorovat jistou korelaci s tvrdostí. Vzorky A, D a E měly všechny průměrné chemické složení kolem 22 hm.% Ni a jejich průměrné tvrdosti se pohybovaly v rozmezí HV561 – HV576. Vzorek C měl průměrné chemické složení 18 hm.% Ni a průměrnou tvrdost HV487. Toto odpovídá předpokladu, že při vyšší koncentraci niklu v povrchové vrstvě bude v její struktuře větší podíl tvrdé intermetalické fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Jistou odchylku tvoří vzorky B a F. Vzorek B měl průměrnou tvrdost HV673, přičemž maximální naměřená tvrdost u tohoto vzorku byla dokonce HV799. Odpovědí bude zde nejspíše heterogenita struktury, kdy mohla vzniknout struktura s lokálně zvýšenou koncentrací niklu. U vzorku F bylo měření chemického složení provedeno v heterogenní části povrchové vrstvy, přičemž u homogenní části struktury, která se vyskytovala i ve zbytku povrchové vrstvy, byla naměřena průměrná koncentrace niklu 24 hm.% Ni. Průměrná tvrdost této povrchové vrstvy byla HV464, ovšem místy dosahovala až HV600. Z tohoto se dá usoudit, že koncentrace niklu byla na určitých místech (obzvláště na okrajích) lokálně zvýšená, nicméně v jádře povrchové vrstvy se nejspíš pohybovala kolem 18 hm.% Ni, což by odpovídalo naměřené tvrdosti. Obecně byla tvrdost všech vzorků povrchových vrstev minimálně 3× vyšší než tvrdost základního materiálu.

Z hlediska homogenity chemického složení měl nejlepší homogenitu vzorek E, jak lze pozorovat například na obr. č. 37. O vzorku se dá říct, že má homogenní chemické složení po celé hloubce povrchové vrstvy. Na vzorku byly provedeny dvě měření chemického složení (Line Data 9 a 10) na různých místech směrem od povrchu do základního materiálu. U obou analýz bylo pozorováno prakticky stejné chemické složení, tj. 22 hm.% Ni. Místa měření obou analýz jsou k vidění na obr. č. 38. Záznam z Line Data 9 je uveden na obr. č. 27 v experimentální části této práce. Záznam z Line Data 10 je k vidění v této diskuzi na již zmíněném obr. č. 37. Z výsledků obou těchto měření se dá konstatovat, že vzorek měl homogenní chemické složení také napříč vrstvou.



Obr. 37: Druhý záznam z liniové analýzy chemického složení vzorku E.



Obr. 38: Místa měření chemického složení vzorku E.

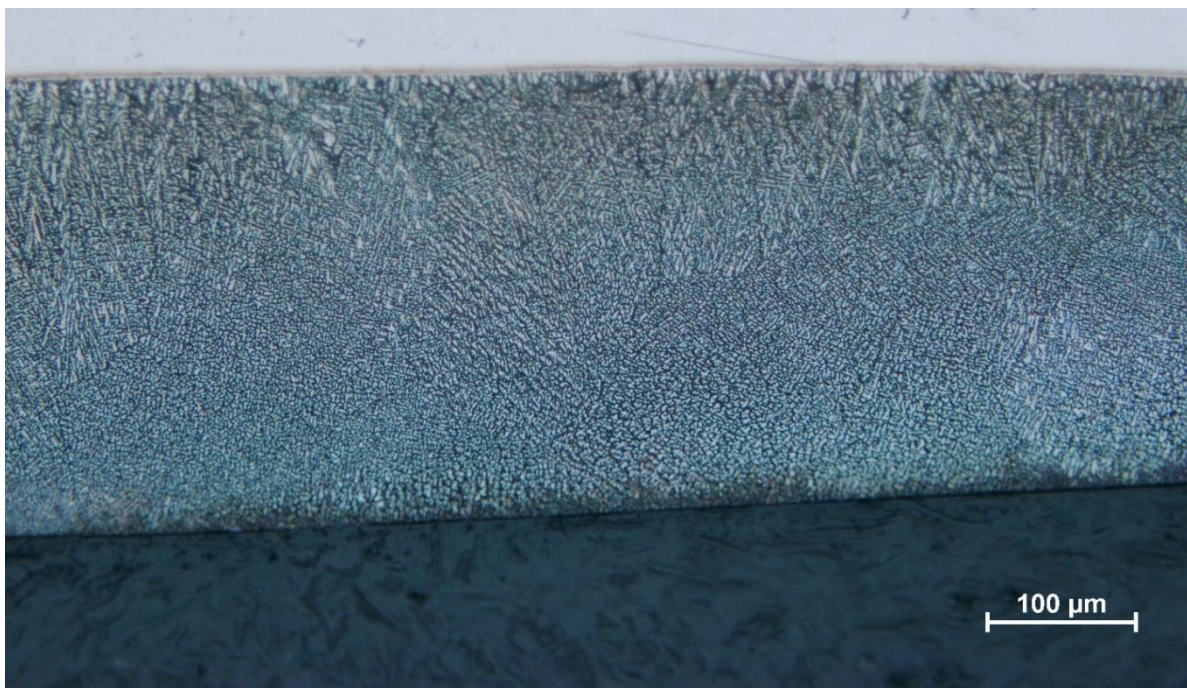
U dalších vzorků byly pozorovány různě závažné nehomogenity v chemickém složení. Jednalo se například o mírně vzrůstající podíl niklu s rostoucí hloubkou povrchové vrstvy (vzorky A a B), nerovnoměrné rozložení niklu napříč povrchové vrstvy (vzorky C a D) nebo výrazné skoky v chemickém složení (vzorek F).



U všech vzorků byl pozorován rychlý pokles koncentrace niklu při přechodu z přetavené vrstvy do základního materiálu. Navzdory náhlé změně chemického složení na rozhraní přetavené vrstvy a základního materiálu nejsou na rozhraní pozorovány žádné trhliny.

Strukturní homogenita byla hodnocena slovně na základě pozorování na světelném mikroskopu. Jako nejhomogennější byl ohodnocen vzorek E. Nejvíce heterogenní strukturu měl naopak vzorek B. Celkové hodnocení homogenity struktur je v tabulce č. 5. Strukturní heterogenita poměrně dobře odpovídala směrodatné odchylce tvrdosti. Nejmenší rozptyl tvrdostí měl sice vzorek D ( $\sigma = 9$ ), nicméně také vzorek E ( $\sigma = 27$ ) měl v porovnání se strukturně dosti nehomogenním vzorkem B ( $\sigma = 79$ ) dobrý rozptyl tvrdostí.

Po shrnutí všech tří experimentů (hodnocení homogenity mikrostruktury, měření tvrdosti a analýza chemického složení) se dá konstatovat, že nejlepší výsledky vykazoval vzorek E, který byl dvakrát přetaven stejným elektronovým paprskem a detail jeho struktury je k vidění na obr. č. 39. Jeho průměrná tvrdost HV567 je 4× vyšší než tvrdost základního materiálu.



Obr. 39: Mikrostruktura vzorku E.

## 8 Závěr

V teoretické části této práce byla provedena literární studie titanu a jeho slitin. Dále se teoretická část věnovala možnostem povrchových úprav a možnosti jejich využití pro legování titanu niklem.

Cílem experimentální práce bylo vytvořit tvrdou povrchovou vrstvu na titanovém substrátu pomocí legování niklem. Experiment spočíval v elektrochemickém nanesení vrstvy niklu na substrát z komerčně čistého titanu ASTM Grade 2. Takto upravený povrch byl poté přetaven elektronovým paprskem za vzniku vrstvy s typickým obsahem niklu kolem 20 hm.%. Vznikla tak fázově odlišná povrchová oblast, lišící se svými vlastnostmi od základního materiálu, aniž by došlo k narušení soudržnosti materiálu vzorku nebo vzniku defektů na rozhraní vrstva – substrát. Byla provedena série šesti návarů s účelem optimalizace parametrů elektronového paprsku pro vznik homogenní povrchové vrstvy. Hodnocení kvality připravených vrstev se soustředilo na popis jejich mikrostruktury, průměrné chemické složení a přítomnost jednotlivých strukturních složek. Dále se hodnocení zabývalo průběhem tvrdosti, srovnáním s tvrdostí základního materiálu a kvalitativním hodnocením strukturní homogenity.

Na základě studie vzniklých povrchových vrstev je možné konstatovat, že se podařilo optimalizovat parametry elektronového paprsku tak, aby se vytvořila homogenní povrchová vrstva, která má 4× vyšší tvrdost než základní materiál.

Díky optimalizací parametrů elektronového paprsku se povedlo vytvořit tenkou a tvrdou povrchovou vrstvu na substrátu z komerčně čistého titanu. Komerčně čistý titan je ovšem kvůli své malé pevnosti ne příliš často využívaným materiálem. Proto bylo navrženo, aby v následujících experimentech bylo pokoušeno o vytvoření podobné povrchové vrstvy na mnohem používanějších  $\alpha + \beta$  slitinách titanu.

Zajímavé výsledky by také mohla přinést povrchová vrstva s průměrným obsahem niklu v oblastech 0 – 12 hm.% Ni, kde se nabízí možnost tepelného zpracování s využitím překrystalizace  $\beta$  na  $\alpha$  titan.



## 9 Použitá literatura

- [1] LEYENS, C. a M. PETERS. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0534-3.
- [2] DONACHIE, Matthew. *Titanium: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2000. ISBN 08-717-0686-5.
- [3] BEISER, Arthur, Josef ČADA. *Úvod do moderní fyziky*. 2. vydání. Praha: Academia, 1978, 632 s.
- [4] HOUSECROFT, Catherine a A. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 1152 s. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [5] AMIN, A.K.M.N. *Titanium Alloys: Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. Croatia: Library, IIUM, 2012. ISBN 978-953-51-0354-7. Dostupné také z: <https://books.google.cz/books?id=pUSIAQAACAAJ>
- [6] LAI, M.J., C.C. TASAN, J. ZHANG, B. GRABOWSKI, L.F. HUANG a D. RAABE. Origin of shear induced  $\beta$  to  $\omega$  transition in Ti–Nb-based alloys. *Acta Materialia* [online]. 2015, (92), 55-63 [cit. 2019-05-28]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.03.040>. ISSN 1359-6454. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645415002165>
- [7] LI, H., D.E. MASON, Y. YANG, T.R. BIELER, M.A. CRIMP a C.J. BOEHLERT. Comparison of the deformation behaviour of commercially pure titanium and Ti–5Al–2.5Sn(wt.%) at 296 and 728 K. *Philosophical Magazine* [online]. 2013, **93**(21), 2875-2895 [cit. 2019-05-22]. DOI: 10.1080/14786435.2013.791752. ISSN 1478-6435. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786435.2013.791752>
- [8] XU, Feng, Xiyan ZHANG, Haitao NI, Youming CHENG, Yutao ZHU a Qing LIU. Effect of twinning on microstructure and texture evolutions of pure Ti during dynamic plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, (564), 22-33 [cit. 2019-05-22]. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.097. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509312016498>
- [9] LÜTJERING, Gerd a James WILLIAMS. *Titanium*. 2nd ed. Berlin ; Heidelberg: Springer, 2007, xii, 442 s. : il. ; 25 cm. ISBN 978-3-540-71397-5.
- [10] DAVIS, J, P ALLEN, S LAMPMAN, T ZORC a J DAVIS. Metals Handbook, Tenth Edition. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. *ASM International* [online]. 10th edition. Ohio 44073, USA: Materials Park,

- 1990, s. 1328 [cit. 2019-05-22]. ISBN 0871703785. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/903162530/>
- [11] Stainless Steel - Austenitic - 1.4301 (304) Bar and Section. *Aalco* [online]. England & Wales, 2019 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: [http://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel-14301-Bar-and-Section\\_34.ashx](http://www.aalco.co.uk/datasheets/Stainless-Steel-14301-Bar-and-Section_34.ashx)
- [12] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN 9788072042838.
- [13] OTSUKA, K., ed. a C. WAYMAN, ed. *Shape memory materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. ISBN 05-216-6384-9.
- [14] GAO, Fei a Hua-Ming WANG. Abrasive wear property of laser melting/deposited Ti2Ni/TiNi intermetallic alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2007, **17**(6), 1358-1362 [cit. 2019-05-28]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60277-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60277-5). ISSN 1003-6326. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632607602775>
- [15] BUDINSKI, Kenneth. Tribological properties of titanium alloys. *Wear* [online]. 1991, **151**(2), 203-217 [cit. 2019-05-28]. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90249-T](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90249-T). ISSN 0043-1648. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004316489190249T>
- [16] *EOS StainlessSteel 17-4 for EOSINT M 270*. Mnichov: EOS GmbH - Electro Optical Systems, 2006. Dostupné také z: [http://www.innomia.cz/ke-stazeni?fbclid=IwAR0YDcY1WqSOtk2gql4nmF9grlcw5Rj6PUHXqOqI\\_qUupFdbDV5ovvk\\_hpU](http://www.innomia.cz/ke-stazeni?fbclid=IwAR0YDcY1WqSOtk2gql4nmF9grlcw5Rj6PUHXqOqI_qUupFdbDV5ovvk_hpU)
- [17] LAMPMAN, S a S LAMPMAN. *ASM Handbook. Vol. 5: Surface Engineering*. 1994. ASM International, 1994, **5**. ISBN 087170384X. Dostupné také z: <http://search.proquest.com/docview/26558675/>
- [18] XIAO, Hong. *Introduction to semiconductor technology* [online]. 2nd ed. Bellingham, Washington: SPIE, 2012 [cit. 2019-05-23]. ISBN 978-1-62870-104-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpISTE0002/introduction-semiconductor/introduction-semiconductor>
- [19] HUMÁR, Anton. *Materiály pro řezné nástroje*. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [20] RUMML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL, 1981.

- [21] HENNING, Torsten. File:Copper electroplating principle (multilingual).svg. In: *Wikimedia Commons* [online]. San Francisco: Wikimedia Commons, the free media repository., 2005 [cit. 2019-05-25]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Copper\\_electroplating\\_principle\\_\(multilingual\).svg&oldid=297557733](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Copper_electroplating_principle_(multilingual).svg&oldid=297557733)
- [22] MUELLER, G., V. ENGELKO, A. WEISENBURGER a A. HEINZEL. Surface alloying by pulsed intense electron beams. *Vacuum* [online]. 2005, **77**(4), 469-474 [cit. 2019-05-28]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2004.09.018>. ISSN 0042-207X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X04004269>
- [23] POATE, J., G. FOTI a D. JACOBSON. *Surface modification and alloying by laser, ion, and electron beams*. New York: Plenum Press, 1983. ISBN 03-064-1373-6.
- [24] ADAM, Volker, Uwe CLAUB, Dietrich V. DOBENECK, Thomas KRÜSSEL a Thorsten LÖWER. *Electron Beam Welding: The fundamentals of a fascinating technology* [online]. Germany: pro-beam AG & Co. KGaA, 2011 [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.pro-beam.com/en/company/downloads/>
- [25] MATLÁK, Jiří. *Povrchové zpracování vybraných ocelí pomocí elektronového svazku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2013, 61 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Miloslav Kouřil.
- [26] VASCONCELOS, Raon. *Evaluation of binary intermetallic materials*. Brno, 2017. Diplomová práce. Federal University of Santa Catarina. Vedoucí práce Vít Jan.
- [27] KRISHNAMURTHY, S., A. JACKSON, H. JONES a F. FROES. Beta-Eutectoid decomposition in rapidly solidified titanium-nickel alloys. *Metallurgical Transactions A* [online]. 1988, **19**(1), 23-33 [cit. 2019-05-28]. DOI: 10.1007/BF02669812. ISSN 1543-1940. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02669812>
- [28] BATALU, D, H GUOQIU, A ALOMAN, G COŞMELEAȚĂ, L XIAOSHAN a Z ZHIHUA. A review on TiNi shape memory alloys (SMA) used for medical applications. Recycling aspects. *The Danube River Environment and Education* [online]. 2005, **5**, 20-25 [cit. 2019-05-28]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/268338951\\_A\\_review\\_on\\_TiNi\\_shape\\_memory\\_alloys\\_SMA\\_used\\_for\\_medical\\_applications\\_Recycling\\_aspects](https://www.researchgate.net/publication/268338951_A_review_on_TiNi_shape_memory_alloys_SMA_used_for_medical_applications_Recycling_aspects)

## 10 Seznam použitých zkratk a symbolů

### Zkratky

ASTM	mezinárodní organizace pro tvorbu technických norem. Původně známa jako Americká společnost pro testování a materiály.
BCC	krychlová prostorově středěná mřížka
CVD	chemické napařování
EDS	energieově disperzní spektroskopie
HCP	hexagonální těsně uspořádaná krystalova mřížka
PVD	fyzikální napařování

### Symboly

HV [Pa]	tvrdost podle Vickerse
I [A]	elektrický proud
J [ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ]	hustota proudu
M <sub>f</sub>	Martenzit finish
NiSO <sub>4</sub>	síran nikelnatý
q [ $\text{dm}^2$ ]	pokovovaná plocha
Ti <sub>2</sub> Ni	intermetalická fáze titanu a niklu, vznikající při atomovém poměru titanu k niklu 2:1.
Ti <sub>3</sub> Al	intermetalická fáze titanu a hliníku, vznikající při atomovém poměru titanu k hliníku 3:1.
Ti-7,5Ni	slitina titanu s niklem, podíl niklu v titanu je 7,5 hm.%.
TiAl	intermetalická fáze titanu a hliníku, vznikající při atomovém poměru titanu k hliníku 1:1.
U [V]	elektrické napětí
v [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	rychlost
$\alpha$	krystalová struktura titanu a nebo jeho tuhého roztoku s hexagonální těsně uspořádanou krystalovou mřížkou.
$\beta$	krystalová struktura titanu a nebo jeho tuhého roztoku s krychlovou prostorově středěnou krystalovou mřížkou.
$\sigma$	směrodatná odchylka
$\Omega$	krystalová struktura titanu a nebo jeho tuhého roztoku s tetragonální krystalovou mřížkou.

## 11 Seznam obrázků

Obr. 1: Fázový diagram Ti v závislosti na teplotě a tlaku. [5] .....	4
Obr. 2: Krystalová struktura hcp $\alpha$ -Ti. [9].....	5
Obr. 3: Schéma krystalové struktury $\beta$ titanu. [9] .....	8
Obr. 4: Znázornění závislosti koncentrace zabudovaných iontů na vzdálenosti od povrchu. [18] .....	10
Obr. 5: Schéma penetrace urychleného iontu krystalovou mřížkou základního materiálu. [18] .....	11
Obr. 6: Schéma zapojení povlakovaného substrátu (Ti) a kovu, z nějž je materiál odebírán (Ni). [21] Toto zapojení bylo také použito v experimentální části této práce. ....	13
Obr. 7: Schéma zařízení na svařování a přetavování elektronovým paprskem. [24; 25].....	14
Obr. 8: Binární fázový diagram prvků Ti a Ni. Maximální rozpustnost niklu v $\alpha$ titanu je 0,5% hm.% Ni (červená) a v $\beta$ titanu 12 hm.% Ni (modrá). Eutektoidní koncentrace je 7 hm.% Ni (zelená) a eutektická koncentrace je 28 hm.% Ni (oranžová). Ke vzniku 100% podílu intermetalické fáze $Ti_2Ni$ ve struktuře dochází při koncentraci 38 hm.% Ni (fialová). [27; 28] .....	16
Obr. 9: Mikrostruktura vzorku H02. ....	17
Obr. 10: Fotografie zapojení titanové a niklové elektrody v elektrolytu. ....	18
Obr. 11: Schéma přetavování niklové vrstvy na titanovém substrátu. Na elektronovém paprsku je znázorněn offset (rozostření) paprsku. Kdyby měl offset hodnotu 0, paprsek by byl zaostřen v místě dopadu na vzorek. ....	19
Obr. 12: Destička z komerčně čistého titanu s niklovou vrstvou po přetavení elektronovým paprskem. ....	20
Obr. 13: Titanová destička se vzorky A, B a C připravená k zalisování.....	20
Obr. 14: Náčrt linií měření chemického složení. Žlutou čarou je znázorněna linie pro měření chemického složení od povrchu směrem do jádra a červená ukazuje směr měření chemického složení napříč přetavenou vrstvou. ....	21
Obr. 15: Náčrt linií, ve kterých probíhalo měření mikrotvrdosti $HV_{0,1}$ . Fialovou čarou je znázorněna linie, podél které probíhalo měření mikrotvrdosti od povrchu směrem do jádra. Zelená čára znázorňuje směr linie měření mikrotvrdosti napříč přetavenou vrstvou. ....	22
Obr. 16: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku A. Zvětšení objektivu 10 $\times$ , leptadlo Kroll I. .....	23
Obr. 17: Záznam chemické analýzy vzorku A. ....	24
Obr. 18: Výseč fázového diagramu Ti-Ni [27] s odhadem vzniklých strukturních složek na základě průměrného chemického složení. Červenou linií je zvýrazněno průměrné chemické složení povrchové vrstvy. Zelená křivka znázorňuje předpokládané chemické složení světlých dendritů a modrá přímka ukazuje eutektickou koncentraci – předpokládaná struktura tmavých mezidendritických prostor. ....	24
Obr. 19: Heterogenní část mikrostruktury povrchové vrstvy vzorku B. Zvětšení objektivu 20 $\times$ , leptadlo Kroll I. ....	26
Obr. 20: Záznam z chemické analýzy povrchové vrstvy vzorku B.....	26

Obr. 21: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku C. Zvětšení objektivu 5×, leptadlo Kroll I. .....	27
Obr. 22: Záznam z chemické analýzy vzorku C. V tomto případě bylo zjišťováno průměrné chemické složení pomocí mapy. V mapě lze rozpoznat na titan bohaté dendrity a na nikl bohaté mezidendritické prostory.....	28
Obr. 23: Výseč fázového diagram Ti-Ni [27] s červeně zaznačenou průměrnou koncentrací niklu pro vzorek C. Modrá čára ukazuje předpokládané chemické složení tmavých mezidendritických prostor a zelená křivka značí chemické složení světlých dendritů.....	29
Obr. 24: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku D. Zvětšení objektivu 10×, leptadlo Kroll I. .....	30
Obr. 25: Záznam z chemického složení vzorku D. Ve směru z leva doprava je viditelný nárůst koncentrace niklu v povrchové vrstvě.....	31
Obr. 26: Mikrostruktura povrchové vrstvy vzorku E. Zvětšení objektivu 10×, leptadlo Kroll I. .....	32
Obr. 27: Záznam z chemického složení povrchové vrstvy vzorku E, které se v tomto případě pohybovalo kolem 22 hm.% niklu. ....	33
Obr. 28: Heterogenní část mikrostruktury vzorku F. Zvětšení objektivu 10×, leptadlo Kroll I. .....	34
Obr. 29: Záznam z chemické analýzy vzorku F.....	35
Obr. 30: Výseč z fázového diagramu Ti-Ni. [27] Žlutou čarou je vyznačena průměrná koncentrace dendritické struktury. Modrá a zelená čára, resp. křivka, pak znázorňují chemické složení jednotlivých strukturních složek. Fialově zvýrazněná oblast značí rozmezí koncentrací oblasti navazující na hmotu dendritů. ....	35
Obr. 31: Výseč z binárního fázového diagramu Ti-Ni. [27] Zelená křivka znázorňuje chemické složení $\beta$ fáze (a z ní vznikající eutektoidní směsi) za rovnovážných podmínek ochlazování. Modrá čára ukazuje chemickou koncentraci eutektika, resp. transformovaného eutektika.....	39
Obr. 32: Místa měření chemického složení jednotlivých strukturních složek ve vzorku A. ...	39
Obr. 33: Místa měření chemického složení jednotlivých strukturních složek ve vzorku C. ...	40
Obr. 34: Detailní záběr mikrostruktury povrchové vrstvy, v tomto případě konkrétně vzorku F. .....	42
Obr 35: Detailní záběr jemné eutektoidní struktury.....	42
Obr. 36: Lamelární eutektoidní struktura pozorována na slitině Ti-7,5Ni. [27] .....	43
Obr. 37: Druhý záznam z liniové analýzy chemického složení vzorku E. ....	44
Obr. 38: Místa měření chemického složení vzorku E. ....	44
Obr. 39: Mikrostruktura vzorku E.....	45

## 12 Seznam tabulek

Tabulka 1: Porovnání základních slitin komerčně čistého titanu. [2].	6
Tabulka 2: Teploty přeměny z $\alpha$ -HCP na $\beta$ -BCC u různých tříd komerčně čistého titanu. [2].	6
Tabulka 3: Parametry elektronového paprsku, které byly použity při ověřovacích experimentech.	17
Tabulka 4: Parametry elektronového paprsku pro jednotlivé přetavby. Vzorky D, E a F byly přetaveny dvakrát s cílem lepší homogenizace struktury.	19
Tabulka 5: Shrnutí parametrů elektronového paprsku a výsledků experimentů na povrchových vrstvách.	37
Tabulka 6: Chemické složení strukturních složek.	38

## 13 Seznam grafů

Graf 1: Profil tvrdosti vzorku A v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.	25
Graf 2: Profil tvrdosti vzorku B ve směru od povrchové vrstvy do základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.	27
Graf 3: Profil tvrdosti vzorku C ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.	29
Graf 4: Profil tvrdosti vzorku D ve směru od povrchové vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.	31
Graf 5: Profil tvrdosti vzorku E ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je znázorněno rozhraní povrchové vrstvy a základního materiálu.	33
Graf 6: Profil tvrdosti vzorku F ve směru od povrchu přetavené vrstvy do jádra základního materiálu. Červenou čarou je zaznačen přechod mezi přetavenou vrstvou a tepelně ovlivněnou oblastí.	36